*Postverlagsort Berlin*

# FRESENIUS'
# ZEITSCHRIFT
# FÜR ANALYTISCHE CHEMIE

BEGRÜNDET VON REMIGIUS FRESENIUS

HERAUSGEGEBEN VON

W. FRESENIUS UND A. KURTENACKER

161. BAND, 5. HEFT

MIT 17 ABBILDUNGEN IM TEXT

(ABGESCHLOSSEN AM 3. MAI 1958)

SPRINGER-VERLAG BERLIN · GÖTTINGEN · HEIDELBERG

J. F. BERGMANN · MÜNCHEN

1958

Z. anal. Chem.

**Fresenius' Zeitschrift für analytische Chemie**

Begründet 1862 und herausgegeben bis Band 20 (1881) von *C. Remigius Fresenius*, bis Band 36 (1897) von *C. Remigius* und *Heinrich Fresenius*, Band 37—58 herausgegeben von *Heinrich* und *Wilhelm Fresenius* und *Ernst Hinz*, Band 59 (1920) bis Band 105 von *Wilhelm Remigius* und *Ludwig Fresenius*, Band 105 (1936) von *Remigius* und *Ludwig Fresenius*, Band 106—127 (1944) von *Remigius Fresenius*, Band 128 (1948) herausgegeben von *A. Kurtenacker* und ab Band 129 (1949) von *W. Fresenius* und *A. Kurtenacker*. Bis Band 59 (1919) Wiesbaden, C. W. Kreidel, Band 59—62 (1922) Wiesbaden, C. W. Kreidel, und München, J. F. Bergmann, Band 53—127 (1944) München, J. F. Bergmann, ab Band 128 (1948) München, Bergmann und Berlin, Springer.

---

Die **„Zeitschrift für analytische Chemie"** erscheint nach Maßgabe des eingehenden Materials in Heften, die zu Bänden vereinigt werden. Der Preis des Bandes beträgt DM 54,—. Sie bringt als „Originalabhandlungen" selbständige Untersuchungen aus allen Gebieten der analytischen Chemie.

Es wird ausdrücklich darauf aufmerksam gemacht, daß mit der Annahme des Manuskripts und seiner Veröffentlichung durch den Verlag das ausschließliche Verlagsrecht für alle Sprachen und Länder an den Verlag übergeht. Grundsätzlich dürfen nur Arbeiten eingereicht werden, die vorher weder im Inland noch im Ausland veröffentlicht worden sind, und die auch nachträglich nicht anderweitig zu veröffentlichen der Autor sich verpflichtet.

Es ist ferner ohne ausdrückliche Genehmigung des Verlages nicht gestattet, photographische Vervielfältigungen, Mikrofilme, Mikrophote u. ä. von den Zeitschriftenheften, von einzelnen Beiträgen oder von Teilen daraus herzustellen.

Der „Bericht über die Fortschritte der analytischen Chemie" enthält, zum Teil in Form von Sammelberichten, kritische Referate über die auf den einzelnen Gebieten an anderer Stelle veröffentlichten Arbeiten über analytische Chemie.

Originalarbeiten und alle sie betreffenden Zuschriften sind zu richten an die

**Redaktion der Zeitschrift für analytische Chemie,**
**Wiesbaden, Kapellenstraße 11/15.**

Für Originalabhandlungen wird ein Unkostenersatz von DM 32,— je Druckbogen, jedoch nicht mehr als 1½ Druckbogen für einen Beitrag vergütet.

Die Mitarbeiter erhalten von ihrer Arbeit zusammen 40 Sonderdrucke.

Auf möglichst rasche Veröffentlichung der eingelaufenen Arbeiten wird besonderer Wert gelegt.

**Springer-Verlag**
Heidelberg, Neuenheimer Landstraße 28—30
Fernsprecher 27901
Berlin W 35, Reichpietschufer 20
Fernsprecher 130131

**J. F. Bergmann**
München 27, Trogerstraße 56
Fernsprecher 440535

---

Band 161 **Inhaltsverzeichnis** Heft 5

**Originalabhandlungen**

Seite

Gupta, T. C., and A. K. Bhattacharya, Quantitative Precipitation Studies in the Aqueous Non-Aqueous Media — Estimation of Barium Sulphate . . . . . 321

Aeschlimann, F., P. O. Bethge und J. H. Eggers, Zur Colorimetrie des Furfurols. I. Mitteilung. Die Stenhouse-Reaktion primärer aromatischer Amine. Mit 10 Textabbildungen . . . . . 324

Ciuhandu, Gh., Mikromethode für die photometrische Kohlenmonoxydbestimmung in der Luft. Mit 1 Textabbildung . . . . . 345

Kies, H. L., und G. J. van Weezel, Eine coulometrische Methode zur Bestimmung von Thioharnstoff. Mit 3 Textabbildungen . . . . . 348

Doll, W., und H. Specker, Spurenanreicherungen in Ackerböden mit selektiver Abtrennung von Eisen. Mit 1 Textabbildung . . . . . 354

---

Die Wiedergabe von Gebrauchsnamen, Handelsnamen, Warenbezeichnungen usw. in dieser Zeitschrift berechtigt auch ohne besondere Kennzeichnung nicht zu der Annahme, daß solche Namen im Sinn der Warenzeichen- und Markenschutz-Gesetzgebung als frei zu betrachten wären und daher von jedermann benutzt werden dürften.

Department of Chemistry, Agra College, Agra, India

# Quantitative Precipitation Studies in the Aqueous Non-Aqueous Media — Estimation of Barium Sulphate

By

TARA CHANDRA GUPTA and ABANI K. BHATTACHARYA

*(Eingegangen am 21. November 1957)*

In the estimation of barium sulphate the importance of the excess of the precipitant sulphuric acid has been generally recognised since the concentration of sulphate ions plays an important role on the solubility of barium sulphate in water. If it is assumed that the dissolved barium sulphate is completely ionised in solution, the concentration (solubility product) $[Ba^{2+}]\,[SO_4^{2-}] = S$ or $[Ba^{2+}] = S/[SO_4^{2-}]$. From this relation the concentration of sulphate ion, if in large excess, will obviously reduce the solubility of barium sulphate in water. Hence, it is recommended that the solution of barium salt should be precipitated by adding hot N sulphuric acid[2]. Very few workers have, however, so far attempted to investigate the quantitative precipitation of barium sulphate in presence of a miscible non-aqueous solvent like alcohol and acetone. In this paper we communicate our quantitative results on the precipitation of barium sulphate in mixed solvents containing different proportions of water and alcohol or acetone. It will be seen from our results that the percentage error in the estimation of barium sulphate precipitated by dilute sulphuric acid is considerably improved when it is precipitated in a aqueous non-aqueous medium.

## Experimental

(a) 25 ml solution containing 0.3147 g of barium chloride were pipetted out in a perfectly cleaned beaker and were diluted to 50 ml. The solution was heated almost to boiling in presence of 1 ml of chemically pure concentrated hydrochloric acid. The barium sulphate was precipitated by gradually adding excess of a hot solution of standard sulphuric acid, the total quantity of sulphuric acid being kept constant in each case for the different normality of the acid added. This was also repeated in presence of varying quantities of absolute alcohol or acetone (vide Tables 2 and 3). The precipitate was then boiled, decanted and filtered and washed completely in hot. The transference and ignition was done by the standard method given by SCOTT[1].

(b) Thoroughly washed and dried chemically pure samples of barium sulphate were shaken in conductivity water and also in mixed solvents containing varying percentage of absolute alcohol in conductivity water (vide Table 4) for one hour in a mechanical shaker. Then the solutions of barium sulphate were kept in a thermostat for some time to attain a constant temperature. A quantity of the solution was pipetted out into a conductivity cell and the conductivity determined

with the help of Kohlrauschs bridge (Pye type). The conductivity of barium sulphate solution was determined by subtracting the conductivity of the solvent and the solubility then calculated by means of the equation:

$$C = \frac{1000\,K}{\Lambda_0}$$

From the value of C the solubility product was calculated.

*Table 1*

*Standard Weight of Barium Sulphate in 25 ml of Barium Chloride Solution = 0.3006 g*

| Strength of $H_2SO_4$ used N | Vol. of $H_2SO_4$ used ml | Amount of $BaSO_4$ weighed g | Percentage of error % |
|---|---|---|---|
| 1 | 10 | 0.3010 | + 0.13 |
| 0.5 | 20 | 0.3006 | — 0.0 |
| 0.25 | 40 | 0.2959 | — 1.58 |
| 0.167 | 60 | 0.2942 | — 2.2 |
| 0.125 | 80 | 0.2920 | — 2.9 |

*Table 2*

*Standard Weight of Barium Sulphate in 25 ml of Barium Chloride Solution = 0.3006 g*

| Strength of $H_2SO_4$ used N | Vol. of $H_2SO_4$ + absolute alcohol ml | Amount of $BaSO_4$ weighed g | Percentage of error % |
|---|---|---|---|
| 0.25 | 40 + 10 | 0.2995 | — 0.36 |
| 0.25 | 40 + 20 | 0.3030 | + 0.79 |
| 0.167 | 60 + 15 | 0.2980 | — 0.87 |
| 0.167 | 60 + 30 | 0.2994 | — 0.40 |
| 0.167 | 60 + 45 | 0.3030 | + 0.79 |
| 0.125 | 80 + 20 | 0.2970 | — 1.20 |

*Table 3*

*Standard Weight of Barium Sulphate in 25 ml of Barium Chloride Solution = 0.3006 g*
*Strength of $H_2SO_4$ used 0.167 N*

| Vol. of $H_2SO_4$ + acetone ml | Amount of $BaSO_4$ weighed g | Percentage of error % |
|---|---|---|
| 60 + 15 | 0.2950 | — 1.9 |
| 60 + 25 | 0.2960 | — 1.5 |
| 60 + 27 | 0.2960 | — 1.5 |
| 60 + 29 | 0.3000 | — 0.2 |
| 60 + 30 | 0.3030 | + 0.79 |

## Discussion

From the quantitative results in the estimation of barium sulphate it is evident that the values are lower than the calculated amount when barium chloride solution is precipitated by $H_2SO_4$ of lower concentrations. (Table 1.)

It is interesting that the low results can be restored almost to the normal value when barium chloride is precipitated with the diluted solutions of sulphuric acid of the strength mentioned above in presence of alcohol or acetone. The data as given in Tables 2 and 3 will bear out the important role of solubility product of barium sulphate in the mixed solvents (water plus absolute alcohol, water and acetone). In Table 4, the solubility products have been determined in mixed solvents by conductivity method. It will be seen that the solubility product of barium sulphate does decrease in the mixed solvents.

*Table 4*

| Percentage of alcohol % | Solubility product |
|---|---|
| 0.0 | $9.9 \cdot 10^{-11}$ at 24° C |
| 9.9 | $7.55 \cdot 10^{-11}$ at 29° C |
| 11.9 | $4.69 \cdot 10^{-11}$ at 29° C |
| 13.2 | $4.69 \cdot 10^{-11}$ at 29° C |
| 18.0 | $4.033 \cdot 10^{-11}$ at 29° C |
| 28.8 | $2.45 \cdot 10^{-11}$ at 29° C |
| Percentage of acetone % | Solubility product |
| 11.9 | $2.03 \cdot 10^{-11}$ at 24° C |

These observations of estimation of barium sulphate may assume considerable importance when the quantitative precipitation of other insoluble salts in analytical work is established by further experiments. Much work is in progress in this direction and the results will be communicated subsequently.

## Summary

In the quantitative estimation of barium as barium sulphate it has been recommended that $BaSO_4$ should be precipitated by adding sulphuric acid of N or 2 N strength, because the results are low in more diluted solutions of sulphuric acid. It has been observed that accurate results within the limits of experimental error can be obtained by precipitating barium sulphate in the presence of alcohol or acetone with dilute sulphuric acid up to 0.167 N strength. When barium sulphate is precipitated with dilute sulphuric acid of strength less than 0.5 N the results are low in the absence of alcohol or acetone.

## References

[1] Scott: Standard Methods of Chemical Analysis, p. 127. — [2] Vogel, A. L.: A Textbook of Quant. Inorg. Analysis, 2. Edit., p. 480.

Prof. Dr. A. K. Bhattacharya, 10. Drummond Road, Agra/India

Aus dem analytischen Laboratorium des Schwedischen Holzforschungsinstitutes. Stockholm

# Zur Colorimetrie des Furfurols

I. Mitteilung

## Die Stenhouse-Reaktion primärer aromatischer Amine

Von

F. Aeschlimann, P. O. Bethge und J. H. Eggers

Mit 10 Textabbildungen

*(Eingegangen am 16. Dezember 1957)*

### Einleitung

Im Jahre 1870 entdeckte Stenhouse[67], daß Furfurol mit äquimolekularen Mengen Anilin und Anilinhydrochlorid sich zu einem tief roten Farbstoff kondensiert. In der Folgezeit wurde diese Reaktion näher untersucht[10,63,64] und gezeigt, daß sie eine allgemeine Reaktion von Araminen mit Furfurol ist. 1905 stellten fast gleichzeitig Zincke u. Mühlhausen[83] sowie Dieckmann u. Beck[13] die noch heute gültige Formel für den roten Farbstoff auf.

Schon früh wurde diese Reaktion zur Analyse ausgewertet[9,18,62]; ein besonderes Interesse weckte sie dadurch, daß 5-Methylfurfurol (MF)[82] und 5-Hydroxymethylfurfurol (HMF) unter denselben Bedingungen um Größenordnungen langsamer reagierten als Furfurol. So war die Entdeckung und Bestimmung von Furfurol und seinen Bildnern neben MF, HMF, Methylpentosen und Hexosen möglich. Allerdings wurde die Anwendung zur quantitativen Bestimmung durch die geringe Beständigkeit des Farbstoffes eingeschränkt. Ein großer Teil der Publikationen auf diesem Gebiet beschäftigt sich mit diesem Problem.

Dieser Aufsatz enthält erstens eine kurze Übersicht über den Mechanismus und die allgemeine Analytik dieser Reaktion und zweitens die Ergebnisse unserer Versuche, die Reaktion auf die Furfurolbestimmung in Tollens-Destillaten anzuwenden. Im Rahmen unserer Arbeit werden wir diese Reaktion abgekürzt als SR („Stenhouse-Reaktion") bezeichnen.

### Der Mechanismus der Stenhouse-Reaktion

Abb. 1 zeigt den Mechanismus der SR, wie er nach dem heutigen Stand der Kenntnis dargestellt werden kann; sie lehnt sich im wesentlichen an die Arbeiten von McKennis[7,14,20] an.

Danach ist der erste Schritt der SR immer eine Kondensation eines primären Aramins mit Furfurol(I) zu einem Anil(II). Je nachdem, ob die SR in einem stark wäßrigen oder einem wasserarmen System abläuft,

kann II verschieden weiter reagieren. Im wäßrigen System geht zuerst eine saure Hydrolyse zu dem Diendiol IIIa vor sich, dieses reagiert dann in seiner tautomeren Aldehydform IIIb mit dem zweiten Mol Aramin und bildet zusammen mit HCl das Hydrochlorid des Dianils, eines

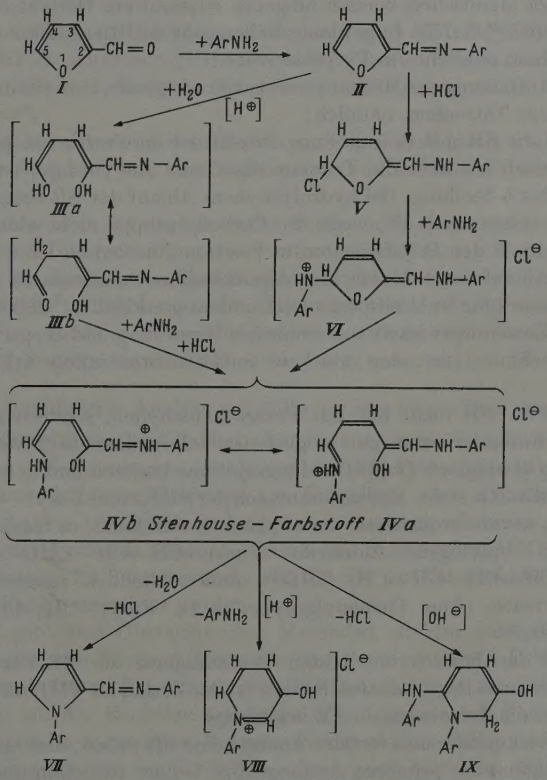



Abb. 1. Der Mechanismus der SR

Oxyglutaconaldehydes, das mit den beiden Grenzformeln IVa und IVb beschrieben werden kann und den SR-Farbstoff darstellt. Die Mesomeriemöglichkeit dieses Systems mit drei konjugierten Doppelbindungen zwischen zwei aromatischen Resten bedingt seine tiefe Farbe.

In einem wasserfreien System kann die SR ebenfalls ablaufen: Das HCl des Araminhydrochlorides lagert sich an II unter Bildung von V an, das sowohl ein Allylchlorid wie einen α-Chloräther darstellt. Entsprechend der Reaktionsfähigkeit dieser Verbindungen reagiert V mit dem zweiten Mol Aramin zu VI, das leicht in IVa bzw. IVb übergeht.

Der SR-Farbstoff ist ein sehr reaktionsfähiger Körper und auch recht lichtempfindlich. Abb. 1 zeigt seine wichtigsten Umwandlungsprodukte. Allgemein geht im stärker sauren Bereich der Farbstoff unter Abspaltung einer Molekel Aramin in ein Pyridiniumchlorid[31,83] (VIII) über, im neutralen oder alkalischen Bereich hingegen entsteht ein Derivat des Dihydropyridins[7,40,59] (IX). In gewissen Fällen geht der Ringschluß auch zum 5-Ring, dann entsteht ein Pyrrolderivat[5,32,37].

Diese Auffassung des Mechanismus erklärt folgende, u. a. für die Analytik wichtige Tatsachen, nämlich:

1. Daß die SR mit in 5-Stellung substituierten Furfurolen prinzipiell auch möglich ist, aber die Tendenz dazu sehr viel geringer ist, als bei unbesetzter 5-Stellung. Bei hydrolytischem Ablauf der SR reagiert IIIb sehr viel träger nach IV, wenn die Carbonylgruppe nicht aldehydisch, sondern durch den Substituenten in Position 5 ketonisch ist.

Beim Ablauf der SR über den Allylchloridmechanismus ist die Substitutionswirkung in Position 5 nicht eindeutig erklärbar; vielleicht muß man ein Zusammenwirken von sterischer Hinderung und Hyperkonjugation annehmen, um den starken Substituenteneinfluß erklären zu können.

2. Daß die SR nicht nur mit Furan-2-aldehyden, sondern auch mit anderen Furanderivaten gut möglich ist, sofern diese in 2-Stellung an dem Ring konjugierte Doppelbindungssysteme besitzen und in 5-Stellung kein Substituent steht. So reagieren nach der SR Ketone Furyl—CO—$R_1$[5], wobei $R_1$ sowohl aromatisch wie aliphatisch sein kann, es reagieren sehr gut die vinylogen Aldehyde Furyl—CH=CH—CHO[33,34] und Furyl—CH=CH—CH=CH—CHO[34], und schließlich reagieren auch Furanderivate ohne Carbonylgruppe, z. B. Furyl—CH=C(—C≡N)—$COOCH_3$[37].

3. Daß der Bereich der besten Beständigkeit der SR-Färbung im schwach Sauren liegt, im stark Sauren ist der Zerfall zu VIII, im Neutral-Basischen die Zersetzung zu IX begünstigt.

4. Daß sekundäre und tertiäre Amine keine SR geben; dies beweist die Notwendigkeit der primären Aminogruppe bei der Reaktion und spricht gegen die Schiffsche Furyldiphenylmethan-Formulierung des SR-Farbstoffes, nach der sekundäre und tertiäre Amine die SR auch geben müßten[56,79].

5. Daß unter isomeren Araminen diejenigen die SR am langsamsten geben, deren Aminogruppe in ortho-Stellung durch Methyl- usw. sterisch behindert ist[13,21,68]. Das beweist nochmals die Notwendigkeit der Aminogruppe zur SR und spricht gegen die Schiffschen Annahmen.

Vielleicht kann auch die Beeinflussung der SR durch NaCl-Zusatz in der Weise erklärt werden, daß dadurch der Allylchlorid-Mechanismus in wäßrigen Systemen gefördert wird.

### Qualitative Analyse mit Hilfe der Stenhouse-Reaktion

Man kann die SR unter milden Bedingungen zum spezifischen Nachweis des Furfurols und der Pentosen neben anderen Aldehyden und Zuckern verwenden, dabei kann das Aramin Anilin[41,78], ortho-Anisidin[77] oder Benzidin[70,71] sein.

Unter kräftigeren Bedingungen reagieren auch MF und HMF, so kann man HMF in Kunsthonig[19] nachweisen; unter extremen Bedingungen reagieren alle zuckerhaltigen Substanzen — Saccharose, Kork, Cellulose, Torf usw.[17].

Umgekehrt eignet sich die SR z. B. zum Spurennachweis von Dämpfen primärer Aramine[57] und zur Tüpfelanalyse von Araminen[21] mit Furfurol als Reagens.

In neuerer Zeit hat die SR in der Papierchromatographie zur Lokalisierung und Unterscheidung von Pentosen und Hexosen Bedeutung gewonnen. Als Spray- oder Dipp-Reagens wurden hierzu empfohlen: Anilin als Oxalat[49,65], Trichloracetat[26], Hydrogenphthalat[12,26,75] oder Phosphat[26,22]; p-Anisidin als Hydrochlorid[26] oder Phosphat[8,35,46]; α-Naphtylamin[26]; β-Naphtylamin[12,47]; Benzidin[75] und o-Aminophenol[24].

### Quantitative Analyse mit Hilfe der Stenhouse-Reaktion

Die Betrachtung des SR-Mechanismus mit seinen verschiedenen Bildungs- und Zersetzungsmöglichkeiten des SR-Farbstoffes lädt an sich nicht dazu ein, diese Reaktion zur Grundlage einer Colorimetrie zu wählen. Leider ist jedoch bislang keine chemisch eindeutigere Farbreaktion des Furfurols bekannt, die erlaubt, dieses neben HMF und MF zu bestimmen. So kann vorläufig auf die SR zur Colorimetrie des Furfurols schlecht verzichtet werden.

Tab. 1 gibt eine Übersicht über Methoden, die zur colorimetrischen Bestimmung von Furfurol, Pentosen und Pentosanen mit Hilfe der SR empfohlen wurden. Bei den meisten Methoden beruht die Farbbildung eindeutig auf der Reaktion des freien oder freigesetzten Furfurols mit dem Aramin im zugesetzten Reagens. Nur in einigen Fällen der Pentosebestimmung ist dies fraglich[61,74], obgleich auch hier eine deutlich von Hexosen unterscheidbare, der SR zumindest ähnliche Reaktion eintritt.

Spalte II gibt das Vorkommen, die Art der Furfurolbildung und die Vorbereitung der Probe zur eigentlichen Farbreaktion an. Zur Bildung des Furfurols aus Pentosen und Pentosanen werden dabei verschiedene Verfahren verwendet:

1. Mit einem kombinierten Reagens geht in einem Arbeitsgang Furfurolbildung und Farbreaktion vor sich. Dieses Verfahren ist mit befriedigendem Erfolg bislang nur bei Pentosen, nicht aber Pentosanen geprüft worden[39,52,55,58,61,74];

Tabelle 1. *Furfurol-Bestimmungsmethoden mit Hilfe der SR*

| | I | II | III | IV | | V | VI |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Lit. | Probe | Vorkommen und Vorbereitung | Amin | Einleitung der Farbreaktion mit | | Dauer min | Messung bei mμ |
| 2 | Furfurol | wäßrig, neutral | Anilin | Eisessig, $H_2O$, $Na_2HPO_4$; | 20° C | 75 dunkel | 515 |
| 3 | Furfurol | wäßrig, neutral | Anilin | Eisessig, Äthanol, $H_2O$ | ZT | 60 | |
| 30 | Furfurol | Wein | Anilin | Eisessig, $H_2O$ | ZT | 15 dunkel | |
| 36 | Furfurol | Bierwürze, nach Reag.zusatz gebildete Amylalkoholphase messen | Anilin | Eisessig, Amylalkohol, $H_2O$ | ZT | 15 dunkel | |
| 44 | Furfurol | Petroleum, mit Benzol verdünnen | Anilin | Eisessig | ZT | 1, 2 | 520 |
| 50 | Furfurol | Branntwein | Anilin | Eisessig | ZT | | |
| 51 | Furfurol | wäßrig, neutral | Anilin | Eisessig, $H_2O$, NaCl | 15° C | 105 | 500—518 |
| 73 | Furfurol | Whisky + $H_2O$ destillieren und neutralisieren | Anilin | HCl, Äthanol, $H_2O$ | 15° C | 15 | |
| 80 | Furfurol | Schmieröl | Anilin | | | | |
| 39 | Pentose | Chromatogramm, mit Reagens dippen | Anilin | Trichloressigsäure, Essigester; 5 min bei 85° C, dann | ZT | | Reflektion bei 500—550 |
| 52 | Pentose | Chromatogramm, mit Reagens besprühen | p-Anisidin | HCl, $H_2O$, Butanol, Methanol; 10 min bei 130° C, dann mit Methanol + $SnCl_2$ eluieren, dann | ZT | 30 | 510 |
| 55, 58 | Pentose | wäßrig, neutral | p-Bromanilin | Eisessig, Thioharnstoff; 5 min bei 70° C, dann | ZT | 70 dunkel | 520 |

Tabelle 1 *(Fortsetzung)*

| | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 61 | Pentoseäther | Chromatogramm, mit Methanol extrahieren | Anilin | Phthalsäure, Tetraäthylenglykoldimethyläther; 35 min bei 90° C, dann | ZT | | 460 |
| 74 | Pentose | wäßrig, neutral | Anilin | Eisessig, Oxalsäure, $H_2O$ | ZT | 24 Std | |
| 1 | Pentosan | 12% HCl-Destillation, neutralisieren | Anilin | Eisessig, $H_2O$, $Na_2HPO_4$, Oxalsäure, NaCl; | 20° C | 60—75 dunkel | |
| 4 | Pentosan | Simultankochung HCl + Xylol | Anilin | Eisessig, abs. Äthanol | 4° C | 18 | |
| 16 | Pentosan | HCl-Destillation, neutralisieren | Anilin | Eisessig, $H_2O$, $Na_2HPO_4$, Oxalsäure | 20° C | 45 60 dunkel | |
| 23 | Pentosan | HCl-Destillation, neutralisieren | Anilin | $H_2SO_4$, Spur HCl, $H_2O$ | 25° C | 1, 2, 3, 4 | |
| 25 | Pentosan | 12—20% HCl-$H_2O$-Dampfdestillation, neutralisieren | Anilin | Eisessig, $H_2O$ | ZT | 15 dunkel | |
| 38 | Pentosan | 12% HCl-Kochung, danach Benzolextraktion | Benzidin | Eisessig, abs. Äthanol | ZT | 30—120 | |
| 48 | Pentosan | 12% HCl-Destillation, neutralisieren | Anilin | Eisessig, $H_2O$, $Na_2HPO_4$, Oxalsäure, NaCl, | 25° C | 55—60 | 515 |
| 53 | Pentosan | Simultankochung HCl + Xylol | Anilin | Eisessig, abs. Äthanol | ZT | 20 | |
| 54 | Pentosan | Simultankochung HCl + Xylol | p-Bromanilin | Eisessig, Thioharnstoff; | ZT | 30 dunkel | 520 |
| 60 | Pentosan | 72% $H_2SO_4$, 45 min bei 30° C, filtrieren, HCl-Kochung des Filtrates, Benzolextraktion | Benzidin | Eisessig, abs. Äthanol | ZT | 20 | 570 |
| 68 | Pentosan | HCl-Destillation, neutralisieren | Anilin | Eisessig, $H_2O$, NaCl | 20° C | 55 dunkel | |
| 81 | Pentosan | 85%-$H_3PO_4$-$H_2O$-Dampfdestillation bei 175° C, neutralisieren | Anilin | Eisessig, $H_2O$ | ZT | | |

ZT = Zimmertemperatur

2. Die Furfurolbildung geht in wäßrig-saurer Phase vor sich, anschließend wird mit einem lipophilen Lösungsmittel ein bekannter Anteil Furfurol extrahiert, der durch den vorher gemessenen Verteilungskoeffizienten bestimmt ist. Dieses Verfahren ist anwendbar für Pentosen und Pentosane[38,60];

3. Die Furfurolbildung geht analog[2] vor sich, bloß daß schon bei ihr die lipophile Phase anwesend ist und einen bestimmten Anteil des jeweils gebildeten Furfurols der Wasserphase während der ganzen Reaktion entzieht. Die Anwendbarkeit erstreckt sich auf Pentosen und Pentosane[4,53,54];

4. Furfurolbildung in wäßrig-saurer Phase; das jeweils gebildete Furfurol wird so schnell wie möglich durch Destillation aus der Aufschlußphase entfernt und im Destillat bestimmt (Tollens-Destillation). Dieses Verfahren ist anwendbar für Pentosen und Pentosane[1,16,23,25,48,66,68,81].

Obgleich eine große Zahl Aramine als Reagentien geprüft und vorgeschlagen worden sind[53,68,69,72], haben nur die in der Tab. 1 aufgeführten Aramine praktische Bedeutung gewonnen. Ihre Vorzüge untereinander verteilen sich auf verschiedene Eigenschaften, so zeigt z. B. Benzidin die größte Empfindlichkeit. Eine der wichtigsten Eigenschaften ist die Erfüllung des Beerschen Gesetzes: im allgemeinen erfüllen die angeführten Methoden dieses Gesetz nur annähernd und über ein Furfurolkonzentrationsintervall von 1:5 höchstens 1:10, p-Bromanilin soll in dieser Beziehung das beste Reagens sein.

Durch geeignete Zusätze zum Araminreagens kann man die SR beeinflussen, hierzu gehören

1. Die richtige $p_H$-Einstellung für einen günstigen Ablauf der SR (meist durch Essigsäure),

2. Erhöhung der Empfindlichkeit der SR (NaCl),

3. Stabilisierung der Färbung (Oxalsäure + $Na_2HPO_4$, Thioharnstoff oder $SnCl_2$).

Bei der Mehrzahl der Methoden wird der Lichtempfindlichkeit des SR-Farbstoffes Rechnung getragen, indem die Farbbildung bis zur Messung im Dunkeln vor sich geht.

Die Einflüsse der Temperatur auf die SR sind verschiedene:

1. Erhöhung der Temperatur bedingt raschere Erreichung der maximalen Extinktion, die Größe der maximalen Extinktion wird dabei innerhalb eines Temperaturintervalles von 5° C nicht merklich verändert[48,68]. Methoden, bei denen die Messung vor Erreichung der maximalen Extinktion stattfindet, sind daher recht temperaturempfindlich; solche, die die maximale Extinktion selbst messen, dagegen nicht.

2. Erhöhung der Temperatur bedingt Erhöhung der Lichtempfindlichkeit der SR-Färbung; in der Nähe von 0° C ist diese nur noch gering[4].

Die eigentliche Messung geschieht bei den älteren Methoden durch Vergleich von Gesamtfärbungen (mitunter wird dabei als Standard die

Lösung eines anderen Farbstoffes verwendet, z. B. Safranin[76]), bei den neueren Methoden durch Extinktionsmessung bei der Wellenlänge des Maximums. Die Wellenlänge des Maximums ist etwas abhängig von dem System, in dem der SR-Farbstoff sich befindet, wird aber mehr noch von der Art des reagierenden Aramins bestimmt. Die Maxima von Anilin, p-Anisidin und p-Bromanilin liegen alle um etwa 525 m$\mu$, das Maximum von Benzidin um 575 m$\mu$.

Einige vergleichende Untersuchungen der SR mit anderen Furfurolbestimmungen[6,42] geben keine völlig übereinstimmenden Beurteilungen der SR. Einigkeit herrscht jedoch darüber, daß eine Schwäche der SR die Unbeständigkeit der Färbung ist, sie zwingt immer zur gleichzeitigen Messung eines Standards; eine Stärke der Methode ist ihre hohe Empfindlichkeit, die sie zur Spurenbestimmung geeignet macht.

Zur Vervollständigung seien noch einige Literaturzitate gegeben, die sich hauptsächlich apparativen Problemen widmen[11,15,45]. Außerdem mag erwähnt werden, daß noch in neuester Zeit Farbreaktionen zwischen primären Araminen und Furfurol bzw. Zuckern zur Colorimetrie angewendet werden, die nicht auf der SR, sondern der Bildung des einfachen Anils beruhen. Bei diesen Reaktionen, z. B. mit Benzidin[28,29] oder o-Aminodiphenyl[72], entfällt dann natürlich der charakteristische Unterschied zwischen Furfurol einerseits und HMF wie MF andererseits; ihre colorimetrischen Eigenschaften können aber ausgezeichnet sein.

## Versuchsteil

Ziel der Untersuchungen war, die günstigsten Bedingungen für die Anwendung der SR zur Colorimetrie des Furfurols in Tollens-Destillaten zu ermitteln. Die Versuche erstreckten sich auf die Prüfung allgemeiner, die SR beeinflussender Faktoren, wie auf die Prüfung einiger Aramine auf ihre colorimetrischen Eigenschaften und deren Störbarkeit durch Begleiter des Furfurols in Tollens-Destillaten.

Aus dem Gesichtspunkt, daß die von uns gesuchte Methode keine zu komplizierten Bedingungen enthalten sollte, verzichteten wir, soweit nicht anders vermerkt, bei allen Versuchen:

1. auf Dunkelhaltung (es wurde bei normalem Laborlicht gearbeitet, direktes Sonnenlicht allerdings vermieden),
2. auf Thermostatierung (die Labortemperatur schwankte während der Zeit unserer Experimente zwischen 18 und 24°C),
3. auf eine Neutralisationstitration der sauren Proben (an Stelle dessen wurde nur entweder eine bestimmte Menge Lauge oder Pufferlösung zupipettiert).

Alle Extinktionsmessungen wurden mit einem Beckman-Spektrophotometer Modell B ausgeführt; in allen Fällen wurden als Referenzlösungen Blindproben verwendet.

### Lösungsmittel und Stenhouse-Reaktion

In der Literatur wird die Durchführung der SR in verschiedenen Lösungsmitteln nur unter nicht vergleichbaren Bedingungen beschrieben. Zum Studium des Lösungsmitteleinflusses testeten wir die Lösungsmittel in folgender Standardanordnung mit Anilin, $\beta$-Naphthylamin und Benzidin:

2 ml Furfurollösung (100 mg/l in 4 n Salzsäure) + 5 ml Eisessig + 110 mg $SnCl_2$-Hydrat + 175 mg $SnCl_4$-Hydrat + 2,5 ml 5n Natronlauge + 15 ml Lösungsmittel + 125 mg Aramin. — Die SR wurde über 24 Std verfolgt.

Als Lösungsmittel wurden nur solche geprüft, die mit Wasser unbegrenzt mischbar waren, im Hinblick auf die wäßrigen Proben, die aus der Tollens-Destillation erhalten wurden. Die Ergebnisse waren folgende:

Bei *Anilin* gaben eine deutliche SR mit relativer Beständigkeit: Äthanol, Äthylenglykol, Diäthylenglykol, Methanol, Methylglykol, Glycerin, i-Propanol, Tetrahydrofuran; deutliche SR, aber weniger beständig, gaben: Äthylenglykoldiacetat, Acetonitril, Äthylenchlorhydrin, Butyrolacton, Dimethylformamid, Dioxan, Formamid, n-Propanol; undeutliche oder keine SR gaben: Äthyldiglykol, Butylenglykol, Glycerinchlorhydrin, Tetrahydrofurfurylalkohol.

Bei *β-Naphtylamin* gaben eine deutliche und relativ beständige SR: Äthanol, Äthylenglykoldiacetat, Butyrolacton, Methanol, Methylglykol; deutliche SR, aber weniger beständig, gaben: n-Propanol, i-Propanol; undeutliche oder keine SR gaben: Äthyldiglykol, Äthylenchlorhydrin.

Bei *Benzidin* gaben eine deutliche und relativ beständige SR: Äthanol, Diäthylenglykol, Methanol, Methylglykol; deutliche SR, aber weniger beständig, gaben: Äthylenglykoldiacetat, Butyrolacton, n-Propanol.

Unter den geprüften Lösungsmitteln, die mit allen drei Araminen eine brauchbare SR-Färbung gaben, ist das Methylglykol dasjenige mit dem größten Lösungsvermögen für Aramine.

### Einfluß von Zinn(II)-Chlorid und Säurekonzentration

Man kann den $p_H$-Wert einer Furfurollösung so sauer einstellen, daß auf Zusatz einer Araminlösung die SR praktisch ausbleibt. Durch Zusatz von Metallsalzen muß sich dann deren katalytische Wirkung feststellen lassen.

Eine solche Lösung wurde mit einer p-Anisidinlösung versetzt und dann wurden folgende Salzzusätze geprüft: Eisen(II)-sulfat, Kobalt(II)-nitrat, Nickel(II)-nitrat, Zink(II)-sulfat, Kupfer(II)-chlorid, Mangan(II)-chlorid und Zinn(II)-chlorid.

Nur die drei letzten Salze gaben merkliche Farbreaktionen, die jedoch bei Kupfer und Mangan auch ohne Furfurol entstanden. Bei Zinn(II)-chlorid dagegen handelte es sich eindeutig um eine Beeinflussung der SR. Setzte man eine Serie „übersäuerter" Lösungen an und gab während mehrerer Stunden verschiedenen Lösungen zu verschiedenen Zeitpunkten Zinn(II)-chlorid hinzu, so begann jedesmal schlagartig die SR.

Darauf wurde der Einfluß der Zinn(II)-chloridmenge auf die SR geprüft. Da deren Reduktionswirkung anscheinend auch eine Stabilisierung des SR-Farbstoffes bewirkt[52], erschien es ratsam, einen Redoxpuffer mit äquimolekularen Mengen $Sn^{2+}$ und $Sn^{4+}$ zu verwenden. In folgender Anordnung wurden Anilin, p-Anisidin, β-Naphthylamin und Benzidin geprüft:

2 ml Furfurollösung (200 mg/l in 4n Salzsäure) + 5 ml Eisessig mit steigenden Mengen Sn-Redoxpuffer + 2,5 ml 6n Natronlauge + 15 ml Methylglykol-Araminlösung (0,02 molar). — Die Zinn(II)-chloridmenge wurde von 1 mg bis 220 mg $SnCl_2 \cdot 2H_2O$ je Ansatz variiert, dazu die äquimolekulare Menge $SnCl_4 \cdot 5H_2O$. — Die SR wurde dann über mindestens 2 Std beobachtet.

Als die drei Zinn(II)-chloridkonzentrationen mit der jeweils stärksten SR-Färbung erwiesen sich:

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| bei: Anilin | 22 mg | 55 mg | 110 mg | $SnCl_2 \cdot 2H_2O$ je Ansatz |
| p-Anisidin | 22 mg | 55 mg | 110 mg | |
| β-Naphthylamin | 55 mg | 110 mg | 220 mg | |
| Benzidin | 55 mg | 110 mg | 220 mg | |

Wie bekannt, ist der Bereich der größten Beständigkeit des SR-Farbstoffes der schwach saure. In der folgenden Anordnung wurde 1. der Einfluß der $p_H$-Veränderung innerhalb dieses Bereiches etwas näher und 2. der Einfluß des Zinn(II)-chlorides dabei studiert:

5 ml Furfurollösung (100 mg/l in 4n Salzsäure) + Eisessig (von 0,5 ml bis zu 15 ml variiert) + 2,5 ml 6n Natronlauge, mit Methylglykol auf 25 ml aufgefüllt (0,02 molar an Aramin).

Serie A ohne Zinnsalz; — Serie B + 110 mg $SnCl_2$-Hydrat + 175 mg $SnCl_4$-Hydrat.

Allgemein zeigte sich, daß die Geschwindigkeit der SR umgekehrt proportional der Essigsäurekonzentration war (in Übereinstimmung mit Literaturangaben[68]). Der Zusatz der Zinnsalze bewirkte 1., daß die SR in einem größeren $p_H$-Bereich stattfand, 2., daß die SR-Färbung stabiler war und 3., daß die Färbung erheblich stärker war als ohne Zusatz.

Zum Beispiel 2 Std nach Beginn der SR hatten die Proben mit folgenden Essigsäurekonzentrationen erhebliche SR-Färbungen:

| | | |
|---|---|---|
| *Anilin* ohne Zinnsalz: | 2—10 ml | Eisessig-Zusatz |
| mit Zinnsalz: | 2—15 ml | |
| *p-Anisidin* ohne Zinnsalz: | keiner der Zusätze | |
| mit Zinnsalz: | 2—5 ml | |
| *o-Xenylamin* ohne Zinnsalz: | keiner der Zusätze | |
| mit Zinnsalz: | 5 ml | |
| *Benzidin* ohne Zinnsalz: | keiner der Zusätze | |
| mit Zinnsalz: | 10—15 ml | |

Die genaue Betrachtung der Versuche mit Zinn(II)-chloridzusatz zeigt, daß die Wirkung des Zinn(II)-chlorides nicht nur allein auf der reduktiven Stabilisierung schon gebildeten SR-Farbstoffes beruht, sondern auch eine Förderung, d. h. also Katalyse, der SR selbst sein muß.

### Einfluß der Aminkonzentration

Der Einfluß der Araminkonzentration interessierte besonders in bezug auf die untere Grenze der Wahrnehmbarkeit der SR. In folgender Anordnung wurden daraufhin Anilin, p-Anisidin, β-Naphthylamin und Benzidin getestet:

2 ml Furfurollösung (200 mg/l in 4n Salzsäure) + 5 ml Eisessig + 110 mg $SnCl_2$-Hydrat + 175 mg $SnCl_4$-Hydrat + 2,5 ml 6n Natronlauge + 15 ml Methylglykol-Araminlösung steigender Molarität. — Die SR wurde während 2 Std beobachtet.

Die Araminkonzentration wurde von 0,02 molar bis 0,002 molar variiert und festgestellt, daß es für jedes Aramin eine gewisse „Grenzkonzentration" gab, von der aus bei weiterem Aminzusatz die SR-Färbung erst merklich wuchs. Diese Grenzkonzentration liegt für Benzidin bei 0,005 mol, für Anilin und $\beta$-Naphthylamin etwas unter 0,01 mol und für p-Anisidin etwas unter 0,02 mol. Es scheint, als ob die Grenzkonzentration um so niedriger liegt, je schneller das Aramin das Extinktionsmaximum bei gleicher molarer Aminkonzentration erreicht.

Das Problem der SR liegt nicht eigentlich in der Erreichung einer genügenden Empfindlichkeit an sich, sondern darin, diese mit einer Araminkonzentration zu erhalten, die für andere Faktoren (z. B. zeitliche Lage des Extinktionsmaximums) günstig ist. In einem gewissen Bereich oberhalb der Grenzkonzentration scheinen zwei Faustregeln anwendbar zu sein:

1. Die maximale Extinktion eines SR-Ansatzes ist unter sonst konstanten Bedingungen etwa der Araminkonzentration proportional.

2. Die Zeit bis zur Erreichung des Extinktionsmaximums eines SR-Ansatzes ist unter sonst konstanten Bedingungen der Araminkonzentration umgekehrt proportional.

Ein qualitativ ähnliches Verhalten der SR läßt sich auch in verschiedenen Literaturangaben[4,54,68] erkennen.

Numerisch läßt sich das für die Abb. 3, 4 u. 5 (S. 336) zugrunde liegenden Anordnungen wie folgt ausdrücken (wobei die Zahlen für Äthanol oder Methylglykol als Lösungsmittel annähernd gleich sind):

$$1)\quad \frac{1000 \cdot \text{Extinktion}}{\text{Furfurolkonz. (mg/l)} \cdot \text{Araminkonz. (molar)}} = K_1$$

$K_1$-Anilin = 300—400; $K_1$-p-Anisidin = 200—300; $K_1$-p-Bromanilin = etwa 100
$K_1$-Benzidin = 300—400; $K_1$-$\beta$-Naphthylamin = etwa 250.

$$2)\ \text{Zeit bis Maximum } (h) \cdot \text{Araminkonz. (molar)} = K_2$$

$K_2$-Anilin = 0,08—0,1; $K_2$-p-Anisidin = 0,3—0,4; $K_2$-p-Bromanilin = 0,05—0,07
$K_2$-Benzidin = etwa 0,025; $K_2$-$\beta$-Naphthylamin = etwa 0,06.

### Lichtempfindlichkeit der SR-Färbungen

Bei Anilin, p-Anisidin und p-Bromanilin wurde die Lichtempfindlichkeit des SR-Farbstoffes in folgender Anordnung geprüft:

je 2 mal 5 ml Furfurollösung (90 mg/l) wurden in 4 n Salzsäure mit je 15 ml Redox- u. $p_H$-Puffer (siehe S. 335) und alkoholischer Araminlösung (0,04 m) gleichzeitig auf 50 ml aufgefüllt; je 1 Kolben wurde im Dunkeln aufbewahrt und der andere mit einer 150 Watt-Lampe belichtet. Die so auf den Kolben fallende Lichtintensität war mindestens 16—64 mal so groß wie die des normalen Labortageslichtes an sonnigen Tagen (kein direktes Sonnenlicht!), gemessen mit einem photographischen Belichtungsmesser. In gewissen Zeitabständen erfolgte dann Vergleich der Extinktion der Kolbenpaare bei 525 m$\mu$ bei einer Versuchstemperatur von etwa 20—25° C.

Abb. 2 zeigt die Ergebnisse der Messungen. Für Anilin und p-Bromanilin ist der relative Extinktionsverlust bei gleicher Belichtungsdauer etwa gleich. p-Anisidin verhält sich in den ersten Stunden anders — die zeitweise höhere Extinktion einer belichteten Probe ist schon früher bei Anilin beobachtet worden[4], ebenfalls vor Erreichung des Maximums. Zum Zeitpunkt der maximalen Extinktion einer Dunkelprobe läßt sich der Extinktionsverlust durch normales Labortageslicht bei 20—25° C für Anilin auf maximal 3% und für p-Bromanilin auf maximal 2% abschätzen.

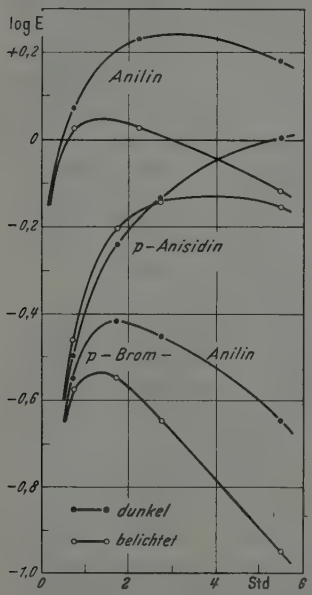



Abb. 2. Lichtempfindlichkeit der SR

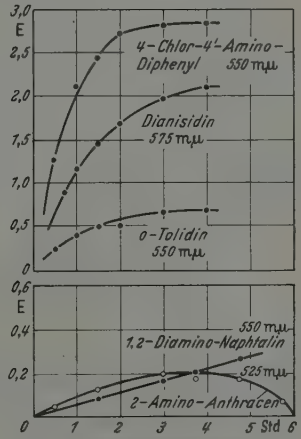



Abb. 3. Zeitabhängigkeit der SR

## Der zeitliche Verlauf der Stenhouse-Reaktion

Zur Messung des zeitlichen Verlaufs der SR wurden zwei Anordnungen verwendet:

Anordnung A: 5 ml Furfurollösung (100 oder 200 oder 500 mg/l in 4n Salzsäure) + 10 ml Eisessig + 110 mg $SnCl_2$-Hydrat + 175 mg $SnCl_4$-Hydrat + 5 ml 6n Natronlauge + 30 ml Methylglykol-Araminlösung (0,02 molar).

Anordnung B: 5 ml Furfurollösung (40 mg/l 4n Salzsäure) + 15 ml Redox- u. $p_H$-Pufferlösung (133 ml Eisessig, 40 g Ammoniumacetat, 2,7 g $SnCl_2$-Hydrat, 4,2 g $SnCl_4$-Hydrat, Wasser auf 240 ml) + 30 ml Äthanol-Araminlösung (0,04 molar).

Abb. 3, 4 u. 5 zeigen die Meßergebnisse an Araminen, die eine erkennbare SR gaben. Eine kaum oder gar nicht erkennbare SR gaben in Anordnung A: p-Aminoacetophenon, 1,8-Diaminonaphthalin, α-Naphthylamin, o-Toluidin und o-Xenylamin. Die SR-Färbung von 2-Aminoanthracen machte nur einen Bruchteil der Färbung der Referenzlösung aus.

## Die Spektren bei der Reaktion von Furfurol und HMF mit Stenhouse-Reagens

Zur Prüfung, wieweit die SR-Färbung des Furfurols störbar ist durch das Spektrum des HMF unter den Bedingungen der SR, maßen und verglichen wir die Spektren bei der Reaktion mit verschiedenen Araminen. Wir verwendeten zwei Anordnungen:

*Anordnung A* (Anilin, p-Anisidin, Benzidin, 4-Chlor-4′-Aminodiphenyl und β-Naphthylamin): 5 ml Aldehydlösung (200 mg/l in 4n Salzsäure) + 10 ml Eis-

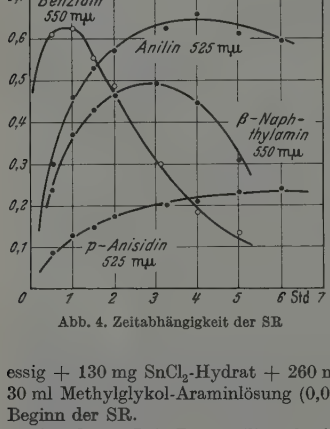



Abb. 4. Zeitabhängigkeit der SR

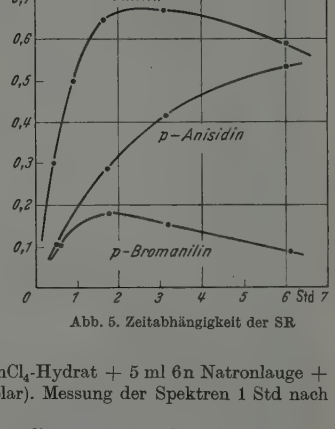



Abb. 5. Zeitabhängigkeit der SR

essig + 130 mg $SnCl_2$-Hydrat + 260 mg $SnCl_4$-Hydrat + 5 ml 6n Natronlauge + 30 ml Methylglykol-Araminlösung (0,02 molar). Messung der Spektren 1 Std nach Beginn der SR.

*Anordnung B* (p-Bromanilin): 3 ml Aldehydlösung (600 mg/l 4n Salzsäure) + 6 ml Eisessig + 70 mg $SnCl_2$-Hydrat + 120 mg $SnCl_4$-Hydrat + 3 ml 6n Natronlauge + 13 ml Methylglykol-Araminlösung (0,033 molar). — Messung der Spektren 2 Std nach Beginn der SR.

Die in den Abb. 6, 7 u. 8 dargestellten Spektren zeigen, daß allgemein das Reaktionsprodukt des HMF im Bereich des Maximums der Furfurol-

Tabelle 2. *Spektralüberlappung von Furfurol durch HMF bei der SR*

| Aramin | 500 mμ % | 525 mμ % | 550 mμ % | 575 mμ % | 600 mμ % |
|---|---|---|---|---|---|
| Anilin . . . . . | 1,5 | 1,0 | 2,0 | 15,0 | — |
| p-Anisidin . . . . . | 2,5 | 1,0 | 1,0 | 3,0 | — |
| p-Bromanilin . . . . . | 1,0 | 0,5 | 0,5 | 3,0 | — |
| β-Naphthylamin . . . . | 22,5 | 11,0 | 7,5 | 6,5 | 22,0 |
| Benzidin . . . . . | 13,5 | 4,5 | 2,5 | 2,0 | 3,0 |
| 4-Chlor-4′-aminodiphenyl. | 11,5 | 5,0 | 3,5 | 4,5 | 15,5 |

SR-Färbung nur geringe Absorption zeigt. Tab. 2 gibt für verschiedene Wellenlängen den Prozentsatz der Absorption an, den HMF unter den Bedingungen der SR, bezogen auf die gleiche Gewichtsmenge Furfurol, zeigt.

Die Werte in Tab. 2 zeigen, daß zur Colorimetrie von Furfurol neben erheblichen Mengen HMF, was die Spektralüberlappung betrifft, nur Anilin, p-Anisidin und p-Bromanilin in Frage kommen. Die Verwendung des Benzidins in Verfahren mit Ausschüttelung durch Benzol oder Xylol erscheint des günstigen Verteilungsquotienten des HMF wegen auch möglich zu sein.

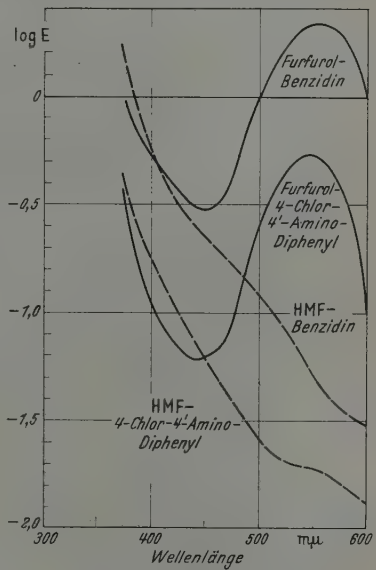



Abb. 6. Spektren mit SR-Reagens

### Beersches Gesetz und Stenhouse-Reaktion

Die Erfüllung des Beerschen Gesetzes bei der SR wurde nur an Anilin, p-Anisidin und p-Bromanilin geprüft, weil nur diese Aramine in ihren Spektraleigenschaften zur Furfurolbestimmung in Tollens-Destillaten geeignet sind. Es wurden zwei Anordnungen benutzt:

Anordnung A: 5 ml Furfurollösung in 4n Salzsäure + 10 ml Eisessig + 165 mg $SnCl_2$-Hydrat + 260 mg $SnCl_4$-Hydrat + 5 ml 6n Natronlauge. Innerhalb einer Meßserie wurden dann alle Kolben so rasch wie möglich hintereinander bis dicht unter den Hals mit Methylglykol-Araminlösung (0,02 molar) gefüllt und gleich gut durchgeschüttelt. Darauf wurde mit weiterer Araminlösung bis zur 50 ml-Marke aufgefüllt und wieder umgeschüttelt. Gemessen wurde bei 525 mμ, innerhalb einer Serie mit einer maximalen Zeitdifferenz von 10 min.

Anordnung B: 5 ml Furfurollösung in 4n Salzsäure + 15 ml Redox- u. $p_H$-Pufferlösung (siehe S. 335), dann mit Methylglykol-Araminlösung (verschiedene Molaritäten) wie unter A behandelt.

Abb. 9 (S. 339) zeigt die wesentlichen Meßergebnisse; beide Koordinaten werden logarithmisch wiedergegeben, weil dadurch alle Kurven graphisch direkt miteinander vergleichbar werden. Man sieht, daß bei großer Genauigkeitsforderung das Beersche Gesetz in keinem Fall erfüllt ist; p-Bromanilin kommt ihm am nächsten, seine $E:c/c$-Kurven sind fast waagrecht.

Nun kann man Farbreaktionen, die vom Beerschen Gesetz abweichen, in zwei Gruppen einteilen:

*1. mit einfacher Abweichung* — die Abweichung steht in einer einfachen (z. B. linearen oder logarithmischen) Beziehung zur Konzentration. Man braucht nur 2 verschiedene Standardwerte, um eine gültige Standardkurve im $E:c/c$ Diagramm zu erhalten;

*2. mit komplizierter Abweichung* — die Abweichung steht in einem solchen Zusammenhang mit der Konzentration, daß sich $E:c$ und $c$ nicht mathematisch einfach

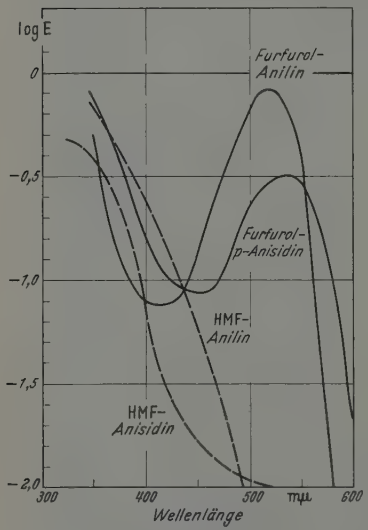



Abb. 7. Spektren mit SR-Reagens

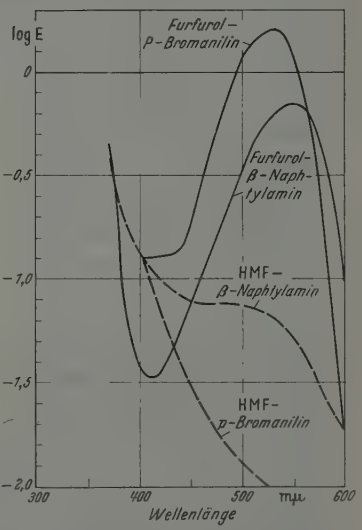



Abb. 8. Spektren mit SR-Reagens

so formen lassen, daß man in einer graphischen Darstellung eine gerade Standardkurve erhält. Man kann dann eine gültige Standardkurve nur mit mindestens drei oder mehr verschiedenen Standardwerten erhalten.

Betrachten wir unsere Ergebnisse unter diesem Gesichtspunkt:

*p-Bromanilin* zeigt in allen Fällen nur eine einfache Abweichung, und zwar immer über ein Konzentrationsintervall von 1:10. Ob die Messung kurz vor, im oder nach dem zeitlichen Extinktionsmaximum stattfindet, ist gleichgültig.

*Anilin* kann auch nur eine einfache Abweichung besitzen bis zu einem Konzentrationsintervall von beinahe 1:10. Allerdings muß beachtet werden, daß die Messung kurz vor oder im zeitlichen Extinktionsmaximum stattfindet.

*p-Anisidin* macht den ungünstigsten Eindruck. Während die $E:c/c$-Kurven mit 0,04 mol Aramin auch recht weit vor dem zeitlichen

Extinktionsmaximum in einem Konzentrationsintervall bis zu 1 : 7 nur einfache Abweichung zeigen, gibt die Araminkonzentration 0,02 molar nur sehr schlechte Ergebnisse.

Dazu muß jedoch gesagt werden:

1. ist hier die Araminkonzentration praktisch gleich der „Grenzkonzentration", während bei allen anderen Standardkurven die Araminkonzentration erheblich über der Grenzkonzentration liegt. Dadurch können hier andere Einflüsse zur Geltung kommen;

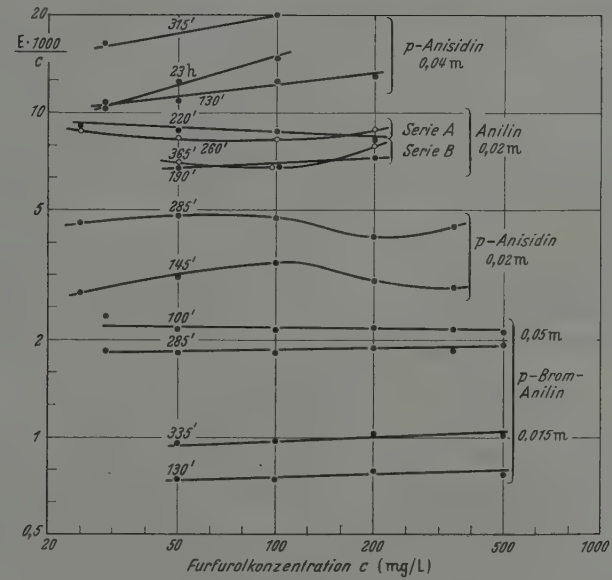



Abb. 9. Die Erfüllung des Beerschen Gesetzes bei der SR

2. liegen hier die Messungen relativ am weitesten vor dem zeitlichen Extinktionsmaximum, so daß hier Temperaturunterschiede sich am stärksten auswirken können und Thermostatierung erforderlich gewesen wäre.

Zusammenfassend kann man sagen, daß nach dem Grad der Erfüllung des Beerschen Gesetzes p-Bromanilin eindeutig den Vorzug vor Anilin und p-Anisidin verdient.

### Störung der Stenhouse-Reaktion des Furfurols durch HMF und Formaldehyd

Außer der Störung der SR-Colorimetrie des Furfurols durch Spektralüberlappung der HMF-Aramin-Kondensationsprodukte ist auch eine direkte Einwirkung von HMF oder Formaldehyd (z. B. aus ligninhaltigem Material) auf die SR des Furfurols in Betracht zu ziehen.

Es wurde daher der Verlauf der SR einer Furfurollösung a) ohne Zusatz, b) + 30 mg/l HMF und c) + 30 mg/l HMF + 50 mg/l Formaldehyd verglichen. Fall b) entspricht annähernd dem Tollens-Destillat einer ligninfreien Cellulosemasse, Fall c) annähernd dem Destillat einer Holzprobe (mit einer halbquantitativen Chromotropsäuremethode wurden derartige Formaldehydkonzentrationen in Holzdestillaten konstatiert).

Anordnung: Die Furfurollösung enthielt 240 mg/l in 4n Salzsäure, in den Fällen b) und c) die oben angegebenen Konzentrationen der anderen Aldehyde zusätzlich. Zur eigentlichen SR wurden alle Proben zur Reaktion mit Anilin oder p-Anisidin mit 4n Salzsäure 1 : 5 verdünnt. Zugegeben wurden 5 ml Aldehydlösung + 15 ml Redox- u. $p_H$-Pufferlösung (siehe S. 335). Dann wurde möglichst rasch und gleichzeitig in einer Serie (siehe S. 338) mit 30 ml Äthanol-Araminlösung (0,04 molar) aufgefüllt. — Alle Messungen erfolgten bei 525 m$\mu$.

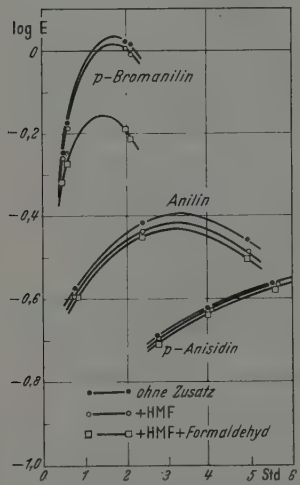



Abb. 10. Fremdaldehydeinfluß auf die SR des Furfurols

Abb. 10 gibt je eine Meßserie für jedes Aramin wieder. Die allgemeine Wirkung des Fremdaldehydzusatzes ist danach eine Extinktionsminderung. Also ist der Reaktionseinfluß des HMF auf die Furfurol-SR ein negativer und erheblich größer in diesem Fall als der positive Spektralüberlappungsfehler (der hier allerdings auch nur größenordnungsmäßig 1 Promille ausmachen kann).

Die Extinktionsminderung durch HMF allein hält sich durchweg in mäßigen Grenzen. Bei p-Bromanilin beträgt sie etwa 3%; bei Anilin vor und auf dem zeitlichen Maximum 3%, nach dem Maximum 5%; für p-Anisidin wurden in verschiedenen Serien sehr ungleiche Minderungen, maximal 8% erhalten.

Die Extinktionsminderung durch HMF + Formaldehyd ist bei p-Bromanilin außerordentlich, sie beträgt beim zeitlichen Maximum 30—40%. Bei Anilin beträgt sie dagegen nur 5% und beim p-Anisidin liegt sie in derselben Größenordnung.

## Diskussion

Bei der Auswertung der gewonnenen Ergebnisse zur Ausarbeitung einer Methode müssen folgende Gesichtspunkte berücksichtigt werden:

1. die colorimetrisch günstigste Lage von log $E$ zu erhalten;
2. Messung im Extinktionsmaximum;

3. die zeitliche Lage des Extinktionsmaximums muß folgenden Bedingungen entsprechen: *a)* die Entfernung vom Startpunkt der SR muß groß genug sein, damit die Zeitdifferenzen beim Ansetzen einer Serie dagegen klein werden; *b)* das Extinktionsmaximum selbst muß schon so in die Breite gezogen werden, daß durch Inkonstanz der Raumtemperatur bedingte zeitliche Verschiebungen des Maximums sich auf die Extinktion des festgelegten Meßzeitpunktes kaum auswirken; *c)* aus praktischen Erwägungen soll die Zeit bis zur Messung nicht zu lang sein. Eine Zeit von 2—3 Std vom Beginn der SR bis zur Messung scheint diesen Bedingungen am besten zu genügen.

Die Ausführungen auf Seite 334 zeigen, daß man den Punkten 1—3 zusammen bei jedem Aramin nur für *ein* bestimmtes Konzentrationsgebiet genügen kann.

Die in der Literatur angegebene Dunkelbewahrung der Proben vom Beginn der SR bis zur Messung scheint nicht notwendig zu sein. Man soll bloß direktes Sonnenlicht vermeiden und eine Serie zusammen an einem annähernd gleich beleuchteten und gleich warmen Ort bis zur Messung aufbewahren.

Unsere Ergebnisse zeigen deutlich, daß zur Furfurolbestimmung in Tollens-Destillaten Anilin, p-Anisidin und p-Bromanilin am besten geeignet sind:

*Anilin* besitzt die ausgeglichensten Eigenschaften. Man kann gute Standardkurven mit 2 Standardwerten über ein Konzentrationsintervall bis 1:10 erhalten. Die Störungen durch HMF und HMF+Formaldehyd halten sich in mäßigen Grenzen. So scheint es gut anwendbar zu sein für Destillate von Zellstoffen und Hölzern mit einer optimalen Furfurolkonzentration von 30 mg/l analysenfertiger Probe.

*p-Anisidin* besitzt auch recht ausgeglichene Eigenschaften, die aber im ganzen denen des Anilins etwas unterlegen zu sein scheinen. Doch scheint die Anwendung als Spurenmethode (optimale Furfurolkonzentration in der analysenfertigen Probe = 10 mg/l) mit geringerer Genauigkeitsforderung für Zellstoff- und Holz-Destillate möglich zu sein.

*p-Bromanilin* besitzt einerseits ausgezeichnete Eigenschaften; weitgehende Annäherung an das Beersche Gesetz und mäßige Störung durch HMF. Entwertet werden diese jedoch durch die große Empfindlichkeit Formaldehyd gegenüber. So käme nur eine Anwendung bei Destillaten gut gebleichter Zellstoffe in Frage, mit einer optimalen Furfurolkonzentration von 150 mg/l analysenfertiger Probe; bei nicht zu großer Genauigkeitsforderung käme man dann allerdings mit nur einer Standardlösung aus.

Die große Formaldehydempfindlichkeit gerade nur des p-Bromanilins verdient Interesse. Eine Erklärung gibt vielleicht die Tatsache, daß der Versuch, das Furfurolanil des p-Bromanilins mit anderen Araminen zur Bildung eines gemischten SR-Farbstoffes zu bringen, nur schwer gelingt[7]; das p-Bromanilin wird dabei meistens von den anderen Araminen vom Furfurol verdrängt. Im Gegensatz dazu lassen sich aus Furfurolanilen der meisten Aramine leicht gemischte SR-Farbstoffe gewinnen; also muß speziell die Bindung des p-Bromanilins an das Furfurol recht leicht lösbar sein. Ebenso könnte es sein, daß der sehr reaktive Formaldehyd einen sehr viel stärkeren Einfluß auf die leicht lösbare Bindung zwischen p-Bromanilin und Furfurol hat, als dies bei anderen Aminen und Furfurol der Fall ist.

Überraschend war die katalytische Wirkung des Zinn(II)-chlorides auf die SR. Genaue Aussagen lassen sich dazu nicht machen; lediglich weist der Tatbestand, daß die SR des HMF nicht besonders gefördert wird, darauf hin, daß die Katalyse wohl nicht in einer der Stufen geschieht, bei denen die Substituentenwirkung eine entscheidende Rolle spielt. Eine damit vereinbare Wirkung wäre die Spaltung einer Ätherbindung des Furanringes (II nach III a bzw. VI nach IV a. Abb. 1, S. 325). Ein Hinweis hierauf findet sich in der Tatsache, daß Zinn(II)-chlorid zusammen mit Säuren die Spaltung von Phenol-Benzyläthern zu Phenol und Benzylalkohol bewirkt[27].

Wichtig ist auch der Befund, daß die Messung der Spektralüberlappung des HMF allein kein richtiges Bild über den Einfluß des HMF auf die SR des Furfurols gibt, sondern auch der reaktive Einfluß der Fremdaldehyde geprüft werden muß, der in unseren Versuchen der entscheidende war. Er bedingt einen systematischen Fehler in Richtung auf zu niedrige Furfurolwerte. Da aber dieser Einfluß regelmäßig ist, wird man dennoch eine gute Präzision erhalten und kann durch Korrekturfaktoren für jede Methode und Fremdaldehydkonzentration auch zu genauen Werten kommen.

Der Einfluß des MF auf die SR des Furfurols wurde in dieser Arbeit nicht untersucht; jedoch kann man wohl aus der Kenntnis des SR-Mechanismus ihn typmäßig dem des HMF zuordnen.

Eine andere bislang überhaupt noch nicht studierte Frage konnte auch nicht untersucht werden: der Einfluß des $\beta$-Hydroxyacetylfurans auf die SR des Furfurols. Diese Substanz, Furyl—CO—$CH_2OH$, ist von Miller u. Cantor[43] als Begleiter des HMF (etwa 1—2% davon) in den Dehydratisierungsprodukten der Hexosen nachgewiesen worden. Seine Struktur als in 5-Position unsubstituiertes Furanketon spricht dafür, daß es die SR leicht gibt und so die Bestimmung des Furfurols empfindlich stören könnte — in unserem Fall vorausgesetzt, daß es ähnlich dem HMF teilweise wasserdampfflüchtig wäre.

## Summary

A review is given of the mechanism of the Stenhouse-reaction (SR) of arylamines with furfural and of its qualitative and quantitative analytical applications.

A number of factors, which influence the use of the SR for the colorimetric determination of furfural in Tollens-distillates are discussed in the experimentical part. It was found, that the addition of stannous chloride not only stabilises the SR-colour but also catalyses the SR itself. The presence of aldehydes other than furfural in Tollens-distillates, primarily has a negative influence on the SR of furfural. Spectral overlapping by reaction products from these aldehydes is less important.

Aniline, p-anisidine and p-bromaniline were found to be the most suitable of the arylamines studied. The SR with aniline is fairly sensitive

and moderately susceptible to interference. The SR with p-anisidine is highly sensitive but more liable to interference. The SR with p-bromaniline has normal sensitivity and follows Beer's law more exactly; its use is, however, limited by the extreme negative influence of formaldehyde.

Herrn Dozenten B. Lindberg sind die Autoren für eine Diskussion der Arbeit zu Dank verpflichtet.

## Literatur

[1] Adams, G. A., u. A. E. Castagne: Canad. J. Res., Sect. B. **26**, 314 (1948). — [2] Angell, F. G.: Analyst **72**, 178 (1947). — [3] Barta, L.: Biochem. Z. **274**, 212 (1934). — [4] Borrow, A., u. E. G. Jefferys: Analyst **81**, 598 (1956); vgl. diese Z. **158**, 236 (1957). — [5] Borsche, W., H. Leditschke u. K. Lange: Ber. dtsch. chem. Ges. **71**, 957 (1938). — [6] Brissaud, L., A. Loudier, P. Lhoste u. L. Eberhard: Mém. Serv. chim. État **35**, 67 (1950). — [7] Brouilette, C. V., W. M. Foley u. H. McKennis: J. Amer. chem. Soc. **76**, 4617 (1954). — [8] Cerbulis, J.: Analyt. Chemistry **27**, 1400 (1955); vgl. diese Z. **153**, 154 (1956). — [9] de Chalmot, G.: Amer. chem. J. **15**, 25 (1893); vgl. diese Z. **40**, 547 (1901). — [10] de Chalmot, G.: Liebigs Ann. Chem. **271**, 11 (1892). — [11] Davidson, J. N., u. C. Waymouth: Biochemic. J. **38**, 39 (1944). — [12] Dedonder, R.: Bull. Soc. Chim. biol. **34**, 144 (1952). — [13] Dieckmann, W., u. L. Beck: Ber. dtsch. chem. Ges. **38**, 4123 (1905). — [14] Drisko, R. W., u. H. McKennis: J. Amer. chem. Soc. **74**, 2626 (1952). — [15] Duffau, F.: Bull. Soc. Chim. biol. **28**, 873 (1946). — [16] Duncan, I. J.: Ind. Engng. Chem., anal. Edit., **15**, 162 (1943). — [17] van Eck, P. N.: Pharmac. Weekbl. **62**, 365 (1925). — [18] Erdmann, E.: J. prakt. Chem. N. F. **56**, 155 (1897); vgl. diese Z. **38**, 526 (1899). — [19] Feder, E.: Z. Unters. Nahrungs- u. Genußmittel **22**, 412 (1911). — [20] Foley, W. M., G. E. Sanford u. H. McKennis: J. Amer. chem. Soc. **74**, 5489 (1952). — [21] Frehden, O., u. L. Goldschmidt: Mikrochim. Acta (Wien) **1**, 338 (1937). — [22] Harris, G., u. I. C. Mac William: Chem. and Ind. **1954**, 249; vgl. diese Z. **143**, 449 (1954). — [23] Haupt, E., T. Kleinert u. E. Stach: Mitt. chem. Forsch.-Inst. Ind. Österreichs **1**, 97 (1947). — [24] Hirase, S., C. Araki u. S. Nakanishi: Bull. chem. Soc. Japan **26**, 183 (1953); vgl. diese Z. **141**, 462 (1954). — [25] Hoffman, W. S.: J. biol. Chemistry **73**, 15 (1927). — [26] Hough, L., J. K. N. Jones u. W. H. Wadman: J. chem. Soc. (London) **1950**, 1702. — [27] I.-G. Farben: Brit. Patent, 375253 (1932). — [28] Jones, J. K. N., u. J. B. Pridham: Biochemic. J. **58**, 288 (1954). — [29] Jones, J. K. N., u. J. B. Pridham: Nature (London) **172**, 161 (1952). — [30] Kachidze, O. T.: Sadovodstvo, Vinogradarstvo i Vinodelie Moldavii **12**, 32 (1957). — [31] Koelsch, C. F., u. J. J. Carney: J. Amer. chem. Soc. **72**, 2285 (1950). — [32] König, W.: J. prakt. Chem. (N. F.) **72**, 555 (1905). — [33] König, W.: J. prakt. Chem. (N. F.) **88**, 193 (1913). — [34] König, W., K. Hey, F. Schulze, E. Silberkweit u. K. Trautmann: Ber. dtsch. chem. Ges. **67**, 1274 (1934). — [35] Lambou, M. G.: Analyt. Chemistry **28**, 1216 (1956); vgl. diese Z. **155**, 441 (1957). — [36] Lampitt, L. H., E. B. Hughes u. L. H. Trace: Analyst **52**, 260 (1927). — [37] Leditschke, H.: Chem. Ber. **85**, 483 (1952). — [38] McCance, R. A.: Biochemic. J. **20**, 1111 (1926). — [39] McCready, R. M., u. E. A. McComb: Analyt. Chemistry **26**, 1645 (1954); vgl. diese Z. **150**, 383 (1956). — [40] McGowan, J. C.: J. chem. Soc. (London) **1949**, 777. — [41] Maekawa, K.: Sci. Rep. Matsayuma agric. Coll. **3**, 93 (1950). — [42] Matsuo, Y.: J. Ferment. Technol. Japan **33**, 509 (1956). — [43] Miller, R. E., u. S. M. Cantor: J. Amer. chem. Soc. **74**, 5236 (1952). — [44] Milner, O. I., u. D. Liederman: Analyt. Chemistry **27**, 1822 (1955); vgl. diese Z. **153**, 147 (1956). — [45] Mohler, H., u. H. Benz: Mitt.

Gebiete Lebensmittelunters. Hyg. (Bern) **25**, 161 (1934); vgl. diese Z. **103**, 299 (1935). — [46] Mukherjee, S., u. H. C. Srivastava: Nature (London) **169**, 330 (1952). — [47] Novellie, L.: Nature (London) **166**, 745 (1950). — [48] O'Brien, A. S., u. T. L. Davis: Tappi **35**, 499 (1952). — [49] Partridge, S. M.: Nature (London) **164**, 443 (1949). — [50] Pellerin, G.: Bull. Sci. pharmacol. **34**, 78 (1927). — [51] Ponomarev, A. N.: Zavodskaja Laborat. **22**, 289 (1956); vgl. diese Z. **155**, 305 (1957). — [52] Pridham, J. B.: Analyt. Chemistry **28**, 1967 (1956); vgl. diese Z. **158**, 234 (1957). — [53] Reeves, R. E., u. J. Munro: Ind. Engng. Chem., anal. Edit., **12**, 551 (1940); vgl. auch diese Z. **158**, 236 (1957). — [54] Rice, E. W.: Analyt. Chemistry **23**, 1501 (1951); vgl. diese Z. **136**, 62 (1952). — [55] Rice, E. W., u. J. H. Roe: J. biol. Chemistry **188**, 463 (1951). — [56] Riegel, E. R., u. M. Hathaway: J. Amer. chem. Soc. **63**, 1835 (1941). — [57] Riehl, W. A., u. K. F. Hager: Analyt. Chemistry **27**, 1768 (1955); vgl. diese Z. **154**, 188 (1957). — [58] Roe, J. H., u. E. W. Rice: J. biol. Chemistry **173**, 507 (1948). — [59] Rombaut, J., u. G. Smets: Bull. Soc. chim. belges **58**, 421 (1949). — [60] Sakai, Y.: J. agric. chem. Soc. Japan **30**, 256 (1956). — [61] Schaefer, W. C., u. J. W. van Cleve: Analyt. Chemistry **28**, 1290 (1956); vgl. diese Z. **155**, 441 (1957). — [62] Schiff, H.: Ber. dtsch. chem. Ges. **20**, 540 (1887); vgl. diese. Z. **27**, 72 (1888). — [63] Schiff, H.: Liebigs Ann. Chem. **201**, 355 (1880). — [64] Schiff, H.: Liebigs Ann. Chem. **239**, 349 (1887). — [65] Shallenberger, R. S., u. R. G. Moores: Analyt. Chemistry **29**, 27 (1957); vgl. diese Z. **158**, 300 (1957). — [66] Smith, E. D., u. L. N. Rogers: Analyt. Chemistry **25**, 931 (1953); vgl. diese Z. **144**, 305 (1955). — [67] Stenhouse, J.: Liebigs Ann. Chem. **156**, 197 (1870). — [68] Stillings, R. A., u. B. L. Browning: Ind. Engng. Chem., anal. Edit. **12**, 499 (1940); vgl. diese Z. **128**, 91 (1948). — [69] Suminokura, K., u. Z. Nakahara: Trans. Tottori Soc. agric. Sci. **1**, 158 (1928); vgl. auch diese Z. **97**, 460 (1934). — [70] Tauber, H.: Proc. Soc. exp. Biol. Med. **37**, 600 (1937). — [71] Tauber, H.: Proc. Soc. exp. Biol. Med. **38**, 171 (1938). — [72] Timell, T. E., C. P. J. Glaudemans u. A. L. Currie: Analyt. Chemistry **28**, 1916 (1956); vgl. diese Z. **158**, 233 (1957). — [73] Tolman, L. M., u. T. C. Trescott: J. Amer. chem. Soc. **28**, 1619 (1906). — [74] Tracey, M. V.: Biochemic. J. **47**, 433 (1950); vgl. diese Z. **134**, 466 (1951/52). — [75] Vavruch, J.: Listy Cukrovarnické **66**, 299 (1949). — [76] Vegezzi, G., u. P. Haller: Mitt. Gebiete Lebensmittelunters. Hyg. (Bern) **25**, 39 (1934); vgl. diese Z. **103**, 298 (1935). — [77] Wasicky, R., u. O. Frehden: Mikrochim. Acta (Wien) **1**, 55 (1937). — [78] White, F. D., u. A. C. Green: Trans. Roy. Soc. Canada, Sect. V **26**, 145 (1932). — [79] Williams, G., u. C. L. Wilson: J. chem. Soc. (London) **1942**, 506. — [80] Woelfel, W. C., W. D. Good u. C. A. Neilson: Petroleum Eng. **24**, C-42 (1952). — [81] Youngburg, G. E.: J. biol. Chemistry **73**, 599 (1927). — [82] Youngburg, G. E., u. G. W. Pucher: J. biol. Chemistry **61**, 741 (1924). — [83] Zincke, Th., u. G. Mühlhausen: Ber. dtsch. chem. Ges. **38**, 3824 (1905).

Dipl.-Chem. J. H. Eggers, Svenska Träforskningsinstitutet
Stockholm Ö (Schweden), Drottning Kristinas Väg 61

Aus dem Institut für Hygiene, Laboratorium für Toxikologie, Timişoara (Rumänien)

# Mikromethode für die photometrische Kohlenmonoxydbestimmung in der Luft

Von
GHEORGHE CIUHANDU

Mit 1 Textabbildung

*(Eingegangen am 2. Januar 1958)*

Wie bereits früher festgestellt worden ist, kann die CO-Bestimmung in der Luft mit Hilfe einer alkalischen Lösung von silbersulfamidbenzoesaurem Natrium (SSB) vorgenommen werden, wobei die Konzentration des Gases aus der zum Umschlag des Reagenses nach Gelb benötigten Zeit[2] ermittelt, oder aus dem bis zum Umschlag durch die Reagenslösung geleiteten Luftvolumen[3] bestimmt werden kann. Die Bestimmung ist auch ausführbar, indem man die zu analysierende Luft 22—24 Std lang mit der Reagenslösung in Berührung läßt und das entstandene Silbersol mit Hilfe eines Vergleichstandards colorimetriert[1]. Wird die Reaktion im 100 ml-Erlenmeyer-Kolben ausgeführt und die Extinktion des Sols unterhalb von 500 m$\mu$ gemessen, so kann das Gas zwischen 0,001—0,5% bestimmt werden[4].

In Konzentrationen von 2% aufwärts ist CO den üblichen gasvolumetrischen Methoden zugänglich; bei Konzentrationen zwischen 0,5 und 2% muß die zu analysierende Luft zur photometrischen Bestimmung verdünnt werden, was in der Ausführung der angegebenen Methode Schwierigkeiten verursacht. Es erschien also notwendig, die obere Grenze der photometrischen Bestimmungsmethode bis auf 2% auszudehnen.

Zu diesem Zweck wurde das Volumen der Analysenprobe auf ein Minimum herabgesetzt, indem man die Reaktion zwischen dem Luft-CO-Gemisch und der Reagenslösung in Erlenmeyer-Kolben von nur 30 ml Rauminhalt vornahm. Desgleichen wurde die Abhängigkeit der Extinktion des Silbersols von der Gaskonzentration bei größeren Wellenlängen untersucht, wo die Lichtabsorption schwächer ist.

Die verwendete Versuchsanordnung war dieselbe, wie die in der vorhergehenden Arbeit[4]. Die Erlenmeyer-Kolben wurden vorher mit heißer Salpetersäure,

anschließend mit Natronlauge und schließlich mit dest. Wasser gewaschen. Das Luft-CO-Gemisch wurde in bekannter Weise, gleichzeitig mit dem Abfließen des Wassers, in den Kolben eingeleitet. Das SSB-Volumen wurde auf 5 ml verringert, so daß man nun für die ganze Bestimmung mit 25 ml Luft auskam.

Die CO-Absorption wurde dadurch kontrolliert, daß man den Gasinhalt zweier gleicher Kolben in einen dritten, ebenfalls 30 ml fassenden Kolben überführte, wobei das Wasser aus letzterem verdrängt wurde. Das nicht absorbierte CO wurde mit 5 ml SSB bestimmt. Die Auswertung erfolgte an Hand der durch bekannte CO-Konzentrationen ermittelten Kurve (Abb. 1).

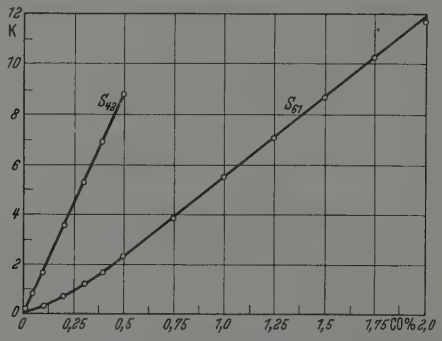



Abb. 1. Eichkurve zur CO-Bestimmung in Luft

Auch in diesem Falle wird das CO durch die Reagenslösung nicht quantitativ absorbiert: bei einer Konzentration von 0,5% CO sind in 24 Std 60% des Gases verschwunden. Trotzdem reicht die Empfindlichkeit der photometrischen Bestimmung unter den angegebenen Bedingungen bis auf die Konzentration von 0,3 $\mu$g CO in 25 ml Luft bei 20° C und Normaldruck.

Die Extinktionskoeffizienten des Silbersols wachsen langsamer bei steigender Gaskonzentration als in den vorhergehenden Fällen. Ihre praktisch lineare Zunahme im Violett (Filter S 42 des Pulfrichschen Photometers) läßt sich bis über 0,5% CO hinauf bequem beobachten. Bei höheren Konzentrationen wird die Bestimmung im Violett schwierig, das Sol läßt sich jedoch im längerwelligen Bereich verfolgen, wo die Lichtabsorption langsamer mit der Konzentration ansteigt. Die bei 610 m$\mu$ (Rot, S 61) vorgenommenen Messungen erlauben die Bestimmung der Koeffizienten bis zur Konzentration von 2% CO. Die Zunahme ist zwischen 0,5—2% linear, wogegen bei kleineren Konzentrationen eine Krümmung zu beobachten ist (Abb. 1).

Bei CO-Konzentrationen unterhalb 0,005% erreichen die Extinktionskoeffizienten (Violett, S 42) Werte von 0,09 und darunter. Die helle Farbe

des Sols erfordert in diesem Falle besondere Aufmerksamkeit hinsichtlich der Reinheit der Reagentien.

Die Reinigung der p-Sulfamidbenzoesäure durch Fällung ihres Na-Salzes mit Alkohol und nachfolgendes Umkristallisieren der Säure aus Wasser ist vollkommen zufriedenstellend. SSB-Lösungen, die in der früher beschriebenen Weise mit diesem Reagens bereitet werden, halten sich in kohlenmonoxydfreier Atmosphäre 24 Std lang farblos. Reduzierende Verunreinigungen, die in den anderen Reagentien enthalten sind, können die nachträgliche schwache Verfärbung der Reagenslösung bewirken. Manchmal entsteht eine gelbliche Färbung beim Stehenlassen auch dann, wenn die SSB-Lösung aus reinen Reagentien bereitet worden ist, infolge der Verunreinigung der Laboratoriumsatmosphäre durch CO-Spuren, wie es in der Nähe von Anlagen für Erzeugung und Verarbeitung von Hochofengasen, Kokereien, usw. der Fall zu sein pflegt.

Etwaige Fehler, die durch die zeitbedingte leichte Gelbfärbung des Reagenses verursacht sein könnten, werden ausgeschaltet, indem man einen Teil der frischbereiteten Lösung in einem vollgefüllten und verschlossenen Meßzylinder bzw. Probierglas bis zum folgenden Tag stehen läßt. Diese Lösung wird dann gleichzeitig mit den eigentlichen Proben photometriert und ihr Extinktionskoeffizient wird von dem der Analysenproben in Abzug gebracht. Mit dieser Korrektur werden annehmbare Resultate bis auf Konzentrationen von 0,001% CO erhalten, sogar dann wenn der Koeffizient des Blindversuches bedeutend größer ist als der dem CO-Gehalt der Analysenprobe entsprechende Wert.

*Tabelle 1*

| CO Vol-% | Extinktionskoeffizienten $k_{S61}$ | $k_{S42}$ (korr.) |
|---|---|---|
| 2,0 | 11,65 | — |
| 1,75 | 10,25 | — |
| 1,5 | 8,65 | — |
| 1,0 | 5,50 | — |
| 0,75 | 3,85 | — |
| 0,5 | 2,23 | 8,80 |
| 0,4 | 1,65 | 6,91 |
| 0,3 | 1,21 | 5,30 |
| 0,2 | 0,07 | 3,51 |
| 0,1 | 0,03 | 1,63 |
| 0,05 | — | 0,82 |
| 0,01 | — | 0,19 |
| 0,005 | — | 0,09 |
| 0,001 | — | 0,015 |
| | Blindprobe | 0,065 |

Die CO-Bestimmung in einer Luftprobe wird im wesentlichen nach dem früher[4] beschriebenen Verfahren vorgenommen.

Die aus Luft-CO-Gemischen bekannter Zusammensetzung, bei 18 bis 20° C und Normaldruck, mit einer leicht zur Gelbfärbung neigenden SSB-Lösung erhaltenen Werte (die Sulfamidbenzoatlösung wurde in einem Kokereilaboratorium bereitet) sind in Tab. 1 angegeben.

Die graphische Darstellung der Werte ergibt die Kurven von Abb. 1.

Bis zu 0,5% CO ist folgende Gleichung gültig:

$$C_{CO} = 0{,}059 \cdot k_{S42},$$

zwischen 0,5 und 2% gilt der Ausdruck

$$C_{CO} = 0{,}158\ (k_{S61} + 0{,}866).$$

Mit Hilfe beider Filter und unter Berücksichtigung der durch den Blindversuch gegebenen Korrektur, kann man so Kohlenmonoxyd in einer Konzentration von 0,001—2% im Mindestvolumen von 25 ml Luft bestimmen.

**Zusammenfassung**

Der Bereich der photometrischen Bestimmung von CO in der Luft mittels der Silberverbindung der p-Sulfamidbenzoesäure in alkalischer Lösung wird durch Umstellen der Methode auf Luftproben von 25 ml von 0,001 bis auf 2% ausgedehnt.

Bis zu Konzentrationen von 0,5% CO wird die Extinktion des Sols bei 420 m$\mu$, über dieser Konzentration bei 610 m$\mu$ gemessen.

Die Empfindlichkeit der Bestimmung beträgt 0,3 $\mu$g CO in 25 ml Luft.

Im Falle niedrigerer Konzentrationen des zu bestimmenden Gases in der Luft ist es notwendig, das Ergebnis eines Blindversuches mit den Reagentien zu berücksichtigen.

**Literatur**

[1] Ciuhandu, Gh.: Studii Cercetări Chim. **3**, 243 (1955). — [2] Ciuhandu, Gh.: Studii Cercetări Chim. **4**, 189 (1956). — [3] Ciuhandu, Gh.: Studii Cercetări ştiinţ. **2**, 133 (1955). — [4] Ciuhandu, Gh.: Diese Z. **155**, 321 (1957).

Dr. Gh. Ciuhandu, Institut für Hygiene, Laboratorium für Toxikologie, Timişoara Bd. Babeş 16 (Rumänien)

---

Aus dem analytisch-chemischen Institut der Technischen Hochschule Delft (Niederlande)

# Eine coulometrische Methode zur Bestimmung von Thioharnstoff

Von

**H. L. Kies und G. J. van Weezel**

Mit 3 Textabbildungen

*(Eingegangen am 6. Januar 1958)*

## Einleitung

Bei der Coulometrie mit innerer Generation und konstanter Stromstärke ist in der Regel der Zusatz eines Hilfsstoffes nötig[7]. Gegen das Ende hin wird sonst nicht ausschließlich der zu analysierende Stoff umgesetzt, sondern es wird daneben ein Teil des Stromes für die Zersetzung des Grundelektrolyts verbraucht. Der hinzuzufügende Hilfsstoff wird

derart gewählt, daß er sich schwieriger elektrochemisch umsetzen läßt als der zu analysierende Stoff und leichter als der Grundelektrolyt. Das aus dem Hilfsstoff entstandene Reaktionsprodukt muß danach mit dem Rest des zu bestimmenden Stoffes glatt zu demselben Endprodukt reagieren, welches man von Anfang an zu erhalten beabsichtigt.

Ein einziges Mal tritt der Hilfsstoff beim Beginn der Bestimmung in Funktion und zwar dann, wenn ein organischer Stoff (z. B. Oxin) in das bromierte Produkt übergeführt werden muß[2].

Ferner sind einige Fälle bekannt, wo der Zusatz eines Hilfsstoffes überflüssig ist:

1. Bei der Bestimmung von Säuren[11].

Anfänglich findet ausschließlich Reduktion von Wasserstoffionen statt, doch gegen Ende der Bestimmung nehmen Wassermoleküle[1,3,4] oder Moleküle einer undissoziierten schwachen Säure[5] in zunehmendem Maße an der elektrochemischen Reaktion teil, was zum Schluß zu demselben Resultat führt.

2. Wenn eine Quecksilberanode verwendet wird und das Quecksilber an der elektrochemischen Reaktion teilnimmt.

a) Die unlängst in zwei Publikationen beschriebene Bestimmung einiger Halogenide ist hierfür ein Beispiel[6,10]. Beim Herannahen des Endes der Bestimmung bringt ein Teil des Stromes Quecksilber(I)-ionen in Lösung, die weiterhin mit noch übrig gebliebenem Halogenid unter Bildung von unlöslichem $Hg^{I}$-Halogenid reagieren.

b) Die Bestimmung von Stoffen, die in der Lage sind, stabile $Hg^{II}$-Komplexe zu bilden, fällt ebenfalls unter diese Rubrik, wenn auch der Reaktionsmechanismus etwas anders ist. Nach der anfänglich mit 100% Ausbeute verlaufenden direkten Überführung des komplexbildenden Stoffes in den $Hg^{II}$-Komplex wird in einem späteren Stadium der Elektrolyse ein stets zunehmender Teil des Stromes $Hg^{I}$-Ionen erzeugen. Diese werden wegen der Anwesenheit von noch nicht umgesetztem Ausgangsprodukt Disproportionierung erleiden, wobei einerseits metallisches Quecksilber abgeschieden wird und gleichzeitig der $Hg^{II}$-Komplex entsteht. Nur wenn die Geschwindigkeit der Disproportionierung genügend groß ist, kann die coulometrische Bestimmung ohne Hilfsstoff ausgeführt werden, wozu ein Stoff in Betracht kommt, der einen viel weniger stabilen $Hg^{II}$-Komplex entstehen läßt.

Schon früher ist festgestellt worden, daß Thioharnstoff sich ebensogut mit einer $Hg^{I}$- wie mit einer $Hg^{II}$-Lösung titrieren läßt[8]; beide Titrationen führen zur Bildung des komplexen Ions $\{Hg\,[CS\,(NH_2)_2]_2\}^{2+}$. Es ist daher zu erwarten, daß Thioharnstoff sich coulometrisch in Abwesenheit eines Hilfsstoffes bestimmen läßt. In der Tat ist dies der Fall, was weiter unten gezeigt werden soll.

## Apparatur

Der elektrische Teil der Anordnung besteht aus zwei von einander unabhängigen Stromkreisen (Abb. 1): dem Generatorstromkreis, der für die Coulometrie wesentlich ist und dem Indicatorstromkreis, dessen Auswahl frei steht, für den jedoch das „Dead stop"-Verfahren am geeignetsten ist. (Außerdem schließt dies an eine frühere Untersuchung an[8].)

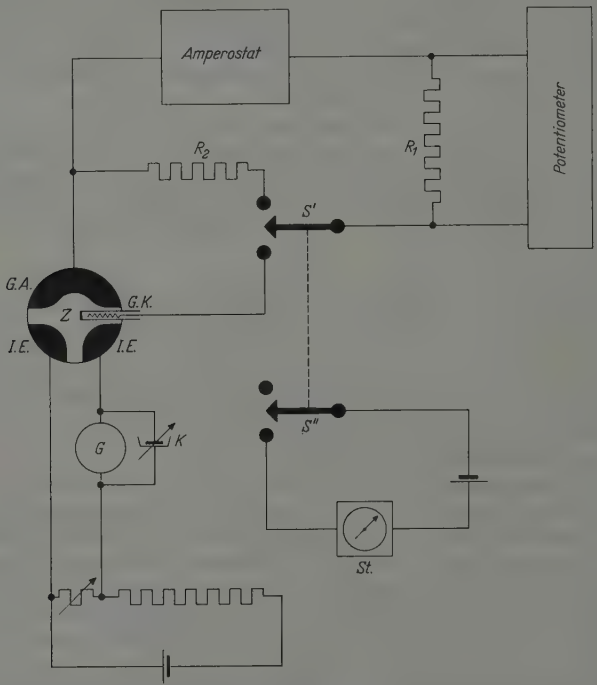



Abb. 1. Elektrische Schaltung. *G* Galvanometer Radiometer G.V.M. 23; *G.A.* Generatoranode (Quecksilber); *I.E.* Indicatorelektrode (Quecksilber); *K* Kapazitätskasten; *G.K.* Generatorkathode (Platin); $R_1$ geeichter Widerstand; $R_2$ Blindwiderstand; *S'S''* Doppelschalter; *St.* Elektromagnetisch gesteuerte Stoppuhr (Jaquet 309[c]); *Z* Elektrolysezelle (s. Abb. 2)

Der Generatorstromkreis wird von einem Amperostat aus gespeist. Der konstante Strom, dessen Intensität nach Wahl zwischen 0,4 und 25 Milliamp. variierbar ist, wird potentiometrisch sehr genau gemessen. Beim Einschalten der Elektrolyse wird gleichzeitig die Stoppuhr elektromagnetisch in Gang gesetzt. Während der Unterbrechung der Elektrolyse geht der Strom durch einen Blindwiderstand von ungefähr dem gleichen Wert wie der Polarisationswiderstand der elektrolytischen Zelle; dies kommt der Stabilität des Amperostats zugute.

Der Strom in dem Indicatorstromkreis wird von einem Akku geliefert, aus dem man über ein Potentiometer eine kleine Spannung bezieht, die man zwei

Quecksilberelektroden zuführt. Ein dazwischen geschaltetes Galvanometer zeigt die Stromstärke an, die beim Endpunkt ein Minimum aufweist. Die Anzeige des Galvanometers unterliegt einigen Schwankungen, da das Quecksilber der Elektroden durch das Rühren in eine unregelmäßige Bewegung kommt. Man kann dies weitgehend vermeiden, wenn man parallel zum Galvanometer einen Kondensator anbringt.

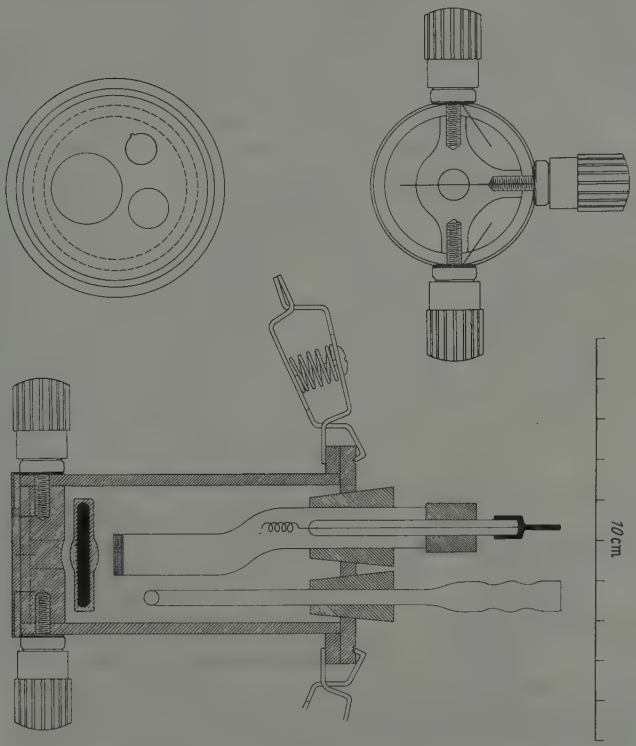



Abb. 2. Elektrolysezelle sowie Querschnitt von derem Boden und Aufsicht auf den Deckel

Das Elektrolysengefäß (Abb. 2) besteht aus Plexiglas. Die drei Hohlräume, die im Boden angebracht sind, stehen durch Platindrähte in Verbindung mit den längs des Umfanges befindlichen Anschlußklemmen.

Ein rotierender Hufeisenmagnet, welcher ein gleichfalls in Plexiglas eingeschlossenes Eisenstäbchen in Bewegung bringt, sorgt für intensives Rühren der Flüssigkeit. Die Geschwindigkeit wird mechanisch geregelt (ungefähr 800 U/min). In dem Deckel ist ein mit einer Glasfritte G 4 abgeschlossenes Rohr befestigt, das mit dem Grundelektrolyt gefüllt ist und als Kathodenraum dient. In diesem Rohr hängt eine Platinelektrode. Die Zufuhr von Stickstoff geschieht durch ein Röhrchen, das durch einen Gummistopfen ebenfalls im Deckel befestigt ist.

## Arbeitsweise

Man bringt zuerst 24 ml Grundstoffelektrolyt in das Elektrolysegefäß und vertreibt dann den Sauerstoff aus der Lösung und dem darüber befindlichen Raum mittels eines Stickstoffstromes, der zuerst zwei Waschflaschen 172 G 1 [gefüllt mit Zinkamalgam und angesäuertem Vanadium(II)-sulfat[9] (salzsäurefrei)], dann ein Filter von Glaswolle und nochmals eine Waschflasche mit Wasser passiert. (Das Gaseinleitungsrohr befindet sich so tief als möglich in der Flüssigkeit.) Mit Hilfe eines Hahntrichters, der mit einem Capillarrohr versehen ist, bringt man danach Quecksilber in die drei Hohlräume. (Um allzu großen Schwankungen des Indicatorstromes zu begegnen, sollen die zwei kleinen Elektrodenaussparungen höchstens bis 2 mm unter dem Rand gefüllt werden.)

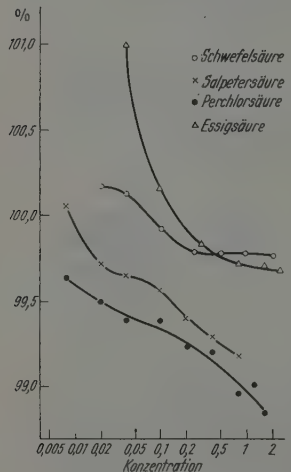



Abb. 3. Einfluß der Säurekonzentration auf das Resultat der Analyse

Das Einleitungsrohr zieht man nun soweit wie möglich hinauf. Durch eine weitere mittels eines Gummistopfens abgeschlossene Öffnung im Deckel setzt man aus einer Wägebürette eine Lösung von Thioharnstoff hinzu (bei der ersten Serie von Proben $\pm$ 1 g Lösung, $\pm$ 4 mg Thioharnstoff enthaltend). Die Thioharnstofflösung wird durch Einwägen von gepulvertem und danach getrocknetem Thioharnstoff (Merck) bereitet; nach Zusatz von Wasser wird das Gesamtgewicht der Lösung bestimmt. Bei vorläufigen Proben fanden wir eine regelmäßig zu niedrige Ausbeute von ungefähr 1%. Eine Verbesserung wird durch die Vorelektrolyse einer Menge von Thioharnstoff erhalten, die ein Zehntel bis ein Fünftel der eigentlichen Analyse beträgt. Die Analysendauer beträgt für einen Generatorstrom von 2,5 Milliamp. ungefähr 30 min. Die Spannung zwischen den Indicatorelektroden ist während der Vorelektrolyse 30 mV und bei der eigentlichen Analyse 10 mV. Gegen das Ende wird der Meßbereich des Galvanometers auf 5 $\mu$A eingestellt, wonach die Analyse immer wieder unterbrochen wird, um den Stand des Galvanometers aufnehmen zu können. Falls nötig, schaltet man eine Kapazität von 3 mF parallel über das Galvanometer. Der Endpunkt, zusammenfallend mit dem Minimum des Indicatorstromes, konnte mit einer Unsicherheit von weniger als $^1/_2$ sec festgestellt werden.

Die Bestimmung wurde bei wechselnden Konzentrationen von Schwefelsäure, Salpetersäure, Perchlorsäure und Essigsäure ausgeführt. Bei niedrigen Säurekonzentrationen war noch ein entsprechendes Alkalisalz anwesend. (Nur bei Essigsäure wurde Kaliumsulfat hinzugefügt.)

Die Resultate der Analysen, deren Reproduzierbarkeit fast immer innerhalb $1^0/_{00}$ liegt (die Reproduzierbarkeit ist im schwefelsauren Medium am besten), sind in Abb. 3 wiedergegeben. Der Verlauf der verschiedenen Linien zeigt, daß die negativen Abweichungen bei steigenden

Konzentrationen von Salpetersäure und Perchlorsäure zunehmen, während ein zu hohes Resultat bei einer niedrigen Konzentration von Essigsäure gefunden wird.

Nach Abb. 3 ist die günstigste Zusammenstellung der Lösung wie folgt: 15 ml 0,1 n Schwefelsäure und 5 ml 0,5 m $K_2SO_4$-Lösung auf 25 ml. Die weiteren Bestimmungen sind in diesem Medium ausgeführt worden.

Zuerst wurde die Menge Thioharnstoff bei gleichbleibendem Generatorstrom verringert (Tab. 1). Die Spannung zwischen den Indicatorelektroden wurde auf 30—40 mV erhöht. Eine weitere Verringerung der Thioharnstoffmenge war noch möglich, wenn gleichzeitig der Generatorstrom bis auf 0,5 Milliamp. vermindert wurde. Die kleinste Menge Thioharnstoff, die wir auf diese Weise bestimmten, betrug 50 $\mu$g. Drei Analysen gaben 100,12, 100,10 und 100,16% des berechneten Wertes.

Tabelle 1. *Ergebnisse für eine Generatorstromstärke von 2,5 Milliamp. bei wechselnden Mengen Thioharnstoff*

| mg | % |
|---|---|
| 3,00 | 99,89 |
| 1,50 | 99,99 |
| 1,00 | 100,17 |
| 0,75 | 100,29 |
| 0,45 | 100,32 |

Tabelle 2. *Ergebnisse für 3 mg Thioharnstoff bei wechselnder Generatorstromstärke*

| Milliamp. | % |
|---|---|
| 2,5 | 99,89 |
| 10 | 99,99 |
| 22 | 100,51 |

Unter Beibehaltung der ursprünglichen Menge Thioharnstoff wurde in der Folge die Stromstärke erhöht (Tab. 2).

Zum Schluß wurde bei einem Generatorstrom von 22 Milliamp. die Menge Thioharnstoff bis zu 35 mg erhöht, was eine Zeitdauer von ungefähr 30 min bedingte.

Vier Analysen gaben als Resultat 99,82, 99,88, 99,74 und 99,64% des berechneten Wertes. Das Ergebnis für 50 mg war 99,62%.

Das Verhalten der Elektrolyse bei hoher Stromstärke ist eine Bestätigung der Annahme, daß während des letzten Teiles der Bestimmung die Umsetzung teilweise über das generierte $Hg^{I}$-Ion unter Disproportionierung stattfindet. Die Menge Quecksilber, die in fein verteilter Form entsteht, muß bei Erhöhung des Generatorstromes zunehmen. In der Tat entsteht eine sehr starke, dunkelgraue Trübung; bei niedriger Stromstärke ist diese kaum wahrzunehmen.

Die Untersuchungen werden mit anderen Substanzen fortgesetzt.

## Zusammenfassung

Es wird ein Verfahren beschrieben, um Thioharnstoff in Mengen zwischen 50 $\mu$g und 50 mg coulometrisch zu bestimmen, unter Zuhilfenahme einer Quecksilberanode in einem Grundlektrolyt, der 15 ml 0,1 n Schwefelsäure und 5 ml 0,5 m Kaliumsulfatlösung auf 25 ml enthält.

## Literatur

[1] Badoz-Lambling, J.: Anal. chim. Acta (Amsterdam) **9**, 455 (1953); vgl. diese Z. **143**, 437 (1954). — [2] Carson, jr., W. N.: Analyt. Chemistry **22**, 1565 (1950); vgl. diese Z. **134**, 38 (1951/52). — [3] Carson, jr., W. N., u. Roy Ko: Analyt. Chemistry **23**, 1019 (1951); vgl. diese Z. **136**, 129 (1952). — [4] Coupez, J.: Anal. chim. Acta (Amsterdam) **16**, 582 (1957). — [5] Coupez, J.: Anal. chim. Acta (Amsterdam) **17**, 300 (1957). — [6] de Ford, D. D., u. H. Horn: Analyt. Chemistry **28**, 797 (1956); vgl. diese Z. **154**, 288 (1957). — [7] Gauguin, R., u. G. Charlot: Anal. chim. Acta (Amsterdam) **7**, 408 (1952); vgl. diese Z. **143**, 285 (1954). — [8] Kies, H. L.: diese Z. **145**, 5 (1955). — [9] Meites, L., u. T. Meites: Analyt. Chemistry **20**, 984 (1948). — [10] Przybylowicz, E. P., u. L. B. Rogers: Analyt. Chemistry **28**, 799 (1956); vgl. diese Z. **154**, 288 (1957). — [11] Szebellédy, L., u. Z. Somogyi: Diese Z. **112**, 313 (1938).


Dr. H. L. Kies, Delft, De Vries van Heystplantsoen Nr. 2 (Niederlande)

---

Aus dem Institut für Spektrochemie und angewandte Spektroskopie
Dortmund-Aplerbeck
in Zusammenarbeit mit der Westfälischen Wilhelms-Universität zu Münster

# Spurenanreicherungen in Ackerböden mit selektiver Abtrennung von Eisen

Von
Wilhelm Doll und Hermann Specker

Mit 1 Textabbildung

*(Eingegangen am 27. Januar 1958)*

Zur quantitativen Bestimmung von Spurenelementen in Ackerböden, Mineralien, Erzen und Stählen erweisen sich die spektrochemischen Verfahren allen anderen als überlegen, weil sie in kurzer Zeit durchführbar sind und vor allem die qualitative und quantitative Bestimmung mehrerer Elemente nebeneinander gestatten. Eine vollständige und zuverlässige spektrochemische Spurenanalyse unmittelbar mit der Ausgangssubstanz ist allerdings nur in sehr wenigen Fällen möglich, da — besonders bei sehr kleinen Gehalten — die absolute Menge der im Bogen oder Funken angeregten Spurenelemente nicht für einen sicheren Meßwert ausreicht und ferner die Hauptbestandteile den Untergrund der Meßwerte zu stark erhöhen. Diese beiden Nachteile beseitigt die Spurenanreicherung, d. h. die Entfernung der Hauptbestandteile. Diese Anreicherung muß schnell und ohne großen Aufwand an Chemikalien durchzuführen sein, um den Zeitvorteil der spektrochemischen Analyse nicht zu verlieren und die Gefahr der Einschleppung von Verunreinigungen möglichst auszuschalten.

Für die Anreicherung von Spurenelementen in Ackerböden haben STETTER u. EXLER[3] im hiesigen Institut ein Verfahren ausgearbeitet, das in letzter Zeit von SCHARRER u. JUDEL[2] zur spektrochemischen Analyse von Silber, Kobalt, Kupfer, Mangan, Molybdän, Nickel, Blei, Vanadin und Zink in Böden und biologischem Material verwendet wurde. Nach diesem Verfahren wird Eisen nicht abgetrennt und von den oben genannten Autoren als Bezugselement benutzt; die mitgeteilten Ergebnisse sind für die gegebene Problemstellung sehr befriedigend. Für eine umfassende Spurenanalyse (15—20 Elemente) und sehr kleine Gehalte ($\leq 1$ ppm) reicht aber diese Anreicherung nach unseren Erfahrungen noch nicht aus. Der Anreicherungsfaktor beträgt in Bodenproben nach dem oben erwähnten Verfahren etwa 16—20, nach Abtrennung des Eisens etwa 100; gleichzeitig werden damit für die nachfolgende spektrochemische Analyse etwaige störende Eisenlinien ausgeschaltet. Unsere Versuche wurden daher auf eine möglichst selektive Entfernung des Eisens in Bodenproben ausgedehnt. Das entwickelte Verfahren ist anwendbar für alle Proben mit Eisen als Hauptbestandteil, besonders für die Spurenanreicherung in Pyriten, Kiesen und Stählen.

### 1. Ausschütteln von Eisen(III)-chlorid und anderen Chloriden aus salzsaurer Lösung mit Isobutylmethylketon

Die Bodenprobe, die in der Regel nicht mehr als 5% $Fe_2O_3$ enthält, wird in bekannter Weise[2,3] aufgeschlossen und mit 10 ml 7 n Salzsäure aufgenommen; die Lösung wird in einen Schütteltrichter übergeführt und mit 7 n Salzsäure auf 25 ml aufgefüllt. Mit dem gleichen Volumen Isobutylmethylketon wird $^1/_2$ min geschüttelt.

Das Verteilungsverhalten des Eisen(III)-ions und der untersuchten anderen Elemente im System 7 n Salzsäure/Isobutylmethylketon ist in der Tab. 1 (S. 356) zusammengestellt.

Bei dieser extraktiven Eisenabtrennung aus 7 n Salzsäure gehen außer dem Eisen auch die Elemente Gallium, Chrom(IV), Molybdän, Indium, Zinn, Arsen(III), Vanadin und Antimon ganz oder teilweise in die organische Phase über. Auf die Erfassung einiger dieser Elemente kann aber bei einer umfassenden Spurenbestimmung nicht verzichtet werden. Zweiwertiges Eisen wird nicht extrahiert; damit ist die Möglichkeit gegeben, in einer zweiten Verteilungsoperation nach Reduktion des Eisens auch die oben genannten Elemente von Eisen abzutrennen. Als geeignetes Reduktionsmittel erweist sich Ascorbinsäure; die Begleitelemente, außer Chrom(VI) werden davon nicht beeinflußt. In schwach sauren Lösungen verläuft die Reduktion des Eisens schnell und quantitativ nach der Gleichung $C_6H_8O_6 + 2\,Fe^{3+} \rightleftharpoons C_6H_6O_6 + 2\,Fe^{2+} + 2\,H^+$. Das Trennverfahren ist in dem Anreicherungsschema I übersichtlich zusammengefaßt. Nachteile dieses Verfahrens sind die noch ungenügende Selektivität der ersten Extraktion und eine gewisse Unsicherheit bei der

Tabelle 1. *Prozentuale Verteilung von Metallchloriden zwischen Isobutylmethylketon und 7 n wäßriger Salzsäure*
(Nach zunehmender Extrahierbarkeit geordnet)

| Metall | Metall in der organ. Phase % | Metall in der wäßr. Phase % | Metall aus der org. Phase mit $H_2O$ rückextrahiert % |
|---|---|---|---|
| Li | 0 | 100 | — |
| Be | 0 | 100 | — |
| Mg | 0 | 100 | — |
| Ca | 0 | 100 | — |
| Sr | 0 | 100 | — |
| Ba | 0 | 100 | — |
| Al | 0 | 100 | — |
| $Ce^{III}$ | 0 | 100 | — |
| Ti | 0 | 100 | — |
| Zr | 0 | 100 | — |
| Pb | 0 | 100 | — |
| $Cr^{III}$ | 0 | 100 | — |
| Ag | 0 | 100 | — |
| Bi | 0,5 | 99,5 | 100 |
| $Mn^{II}$ | 0,7 | 99,3 | 100 |
| Th | ~1 | ~99 | 100 |
| Ni | ~1 | ~99 | 100 |
| Co | 2—3 | 97—98 | 100 |
| $As^{V}$ | ~3,5 | ~96,5 | 100 |
| Cu | 4 | 96 | 100 |
| Zn | 5—6 | 94—95 | 100 |
| Cd | 12—13 | 87—88 | 100 |
| $U^{VI}$ | ~22 | ~78 | 100 |
| $Sb^{III}$ | 69,2 | 30,8 | fällt aus |
| $V^{V}$ | ~81 | ~19 | 100 |
| $As^{III}$ | ~88 | ~12 | 100 |
| $Sn^{IV}$ | ~93 | ~7 | fällt aus |
| In | ~94 | ~6 | 100 |
| Mo | ~96 | ~4 | 100 |
| $Cr^{VI}$* | ~98 | ~2 | 100 |
| | (100) | (0) | |
| Ga | > 99,9 | nicht nachweisbar | 100 |
| Fe | 99,996 | 0,004 | 100 |

* $Cr^{VI}$ wird quantitativ extrahiert. Das in der wäßrigen Phase vorliegende Chrom wird während der Verteilungsoperation durch die Salzsäure zu $Cr^{III}$ reduziert und als solches nicht extrahiert.

Reduktion des Eisens mit Ascorbinsäure in stark saurer Lösung. Durch die hohe H-Ionenkonzentration wird das Gleichgewicht nach links verschoben und ergibt, wie Versuche zeigten, keine streng reproduzierbaren Resultate. Diese Nachteile veranlaßten uns, die Verteilung des Eisens und der anderen Elemente im System Isobutylmethylketon/wäßrige Lithiumchloridlösung eingehend zu untersuchen.

## 2. Das Verteilungsverhalten von Eisen(III)-chlorid und anderen Chloriden im System Isobutylmethylketon/wäßrige Lithiumchloridlösung

Die Verteilung von Eisen(III)-chlorid aus salzsaurer und lithiumchloridhaltiger Lösung ist in Abb. 1 dargestellt. Der Verteilungskoeffizient ist zwar bei gleicher Konzentration aus salzsaurer Lösung erheblich größer; es gelingt aber, bereits aus 7 n Lithiumchloridlösung mit einer Ausschüttelung das Eisen zu mehr als 99,9% zu extrahieren. Das Verteilungsverhalten der anderen untersuchten Elemente in diesem System ist in der Tab. 2 aufgeführt.

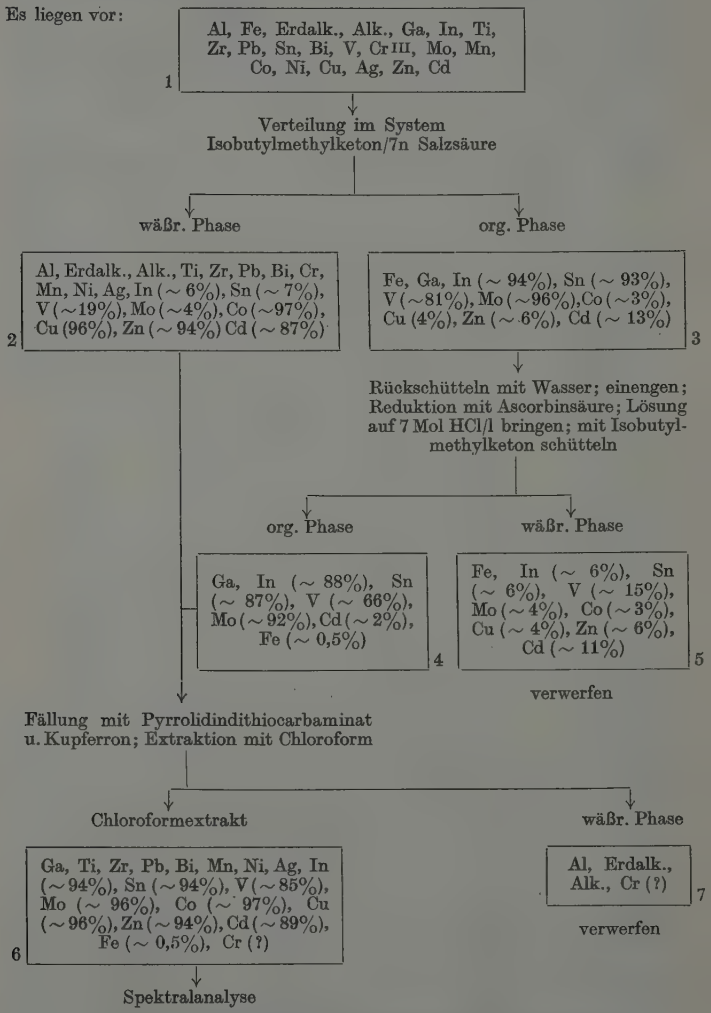
Von den angeführten Elementen wird nur das Gallium vollständig extrahiert, Zinn zu ~ 90, Indium zu ~ 60, Antimon zu ~ 50 und

Tabelle 2. *Prozentuale Verteilung von Metallchloriden zwischen Isobutylmethylketon und 7 n wäßriger Lithiumchloridlösung*
(Nach zunehmender Extrahierbarkeit geordnet)

| Metall | Metall in der organ. Phase % | Metall in der wäßr. Phase % | Metall aus der org. Phase mit $H_2O$ rückextrahiert % |
|---|---|---|---|
| Li | 0 | 100 | — |
| Be | 0 | 100 | — |
| Mg | 0 | 100 | — |
| Ca | 0 | 100 | — |
| Sr | 0 | 100 | — |
| Ba | 0 | 100 | — |
| Al | 0 | 100 | — |
| Ti | 0 | 100 | — |
| Zr | 0 | 100 | — |
| Th | 0 | 100 | — |
| Pb | 0 | 100 | — |
| $As^{V}$ | 0 | 100 | — |
| Bi | 0 | 100 | — |
| $V^{V}$ | 0 | 100 | — |
| $Cr^{III}$ | 0 | 100 | — |
| $Cr^{VI}$ | 0 | 100 | — |
| Mo | 0 | 100 | — |
| Mn | 0 | 100 | — |
| Co | 0 | 100 | — |
| Ni | 0 | 100 | — |
| Ag | 0 | 100 | — |
| Cd | 0 | 100 | — |
| Zn | 0,8 | 99,2 | 100 |
| Cu | 1,0 | 99 | 100 |
| $U^{VI}$ | 4,5 | 95,5 | 100 |
| $As^{III}$ | 33,4 | 66,6 | 100 |
| $Sb^{III}$ | 47 | 53 | fällt aus |
| In | ~ 60 | ~ 40 | 100 |
| $Sn^{IV}$ | 90,8 | 9,2 | fällt aus |
| Ga | > 99,9 | nicht nachweisbar | 100 |
| Fe | 99,944 | 0,056 | 100 |

**Anreicherungsschema I**

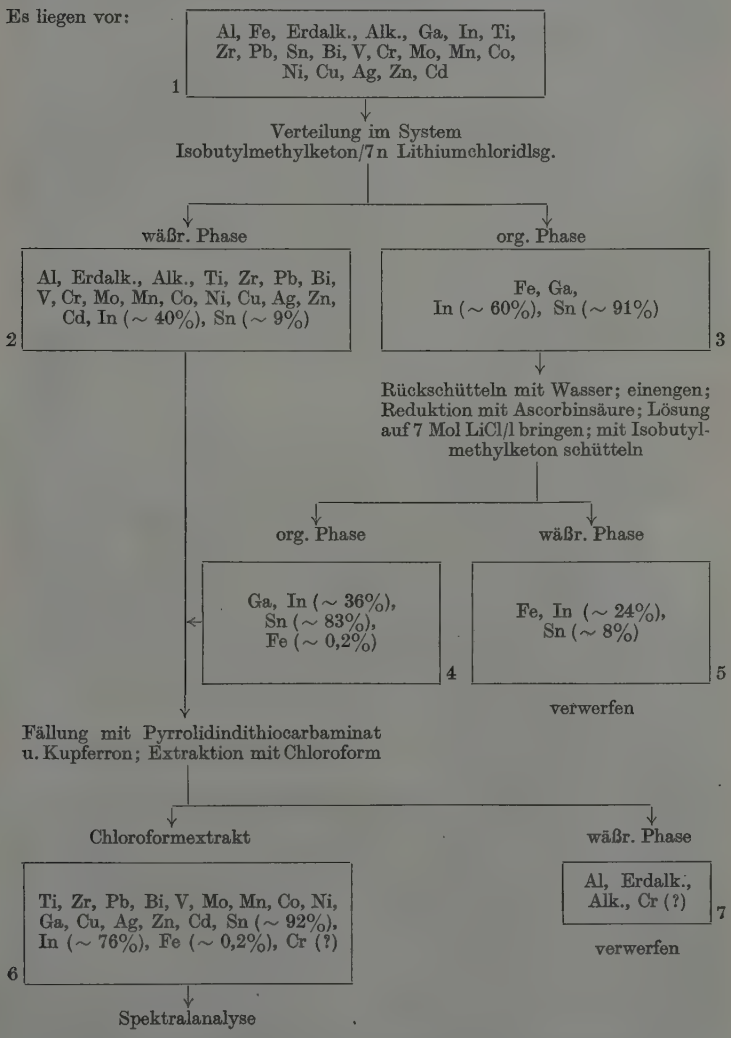
Nach Aufschluß der Bodenprobe wird der Rückstand in 7 n Salzsäure aufgenommen; $Cr^{VI}$ wird mit einem Tropfen $H_2O_2$ (30%ig) reduziert.


Es liegen vor:
1
Al, Fe, Erdalk., Alk., Ga, In, Ti, Zr, Pb, Sn, Bi, V, $Cr^{III}$, Mo, Mn, Co, Ni, Cu, Ag, Zn, Cd
Verteilung im System Isobutylmethylketon/7n Salzsäure
wäßr. Phase
org. Phase
2
Al, Erdalk., Alk., Ti, Zr, Pb, Bi, Cr, Mn, Ni, Ag, In (~ 6%), Sn (~ 7%), V (~19%), Mo (~4%), Co (~97%), Cu (96%), Zn (~ 94%) Cd (~ 87%)
3
Fe, Ga, In (~ 94%), Sn (~ 93%), V (~81%), Mo (~96%), Co (~3%), Cu (4%), Zn (~ 6%), Cd (~ 13%)
Rückschütteln mit Wasser; einengen; Reduktion mit Ascorbinsäure; Lösung auf 7 Mol HCl/l bringen; mit Isobutylmethylketon schütteln
org. Phase
wäßr. Phase
4
Ga, In (~ 88%), Sn (~ 87%), V (~ 66%), Mo (~ 92%), Cd (~ 2%), Fe (~ 0,5%)
5
Fe, In (~ 6%), Sn (~ 6%), V (~ 15%), Mo (~ 4%), Co (~ 3%), Cu (~ 4%), Zn (~ 6%), Cd (~ 11%)
verwerfen
Fällung mit Pyrrolidindithiocarbaminat u. Kupferron; Extraktion mit Chloroform
Chloroformextrakt
wäßr. Phase
6
Ga, Ti, Zr, Pb, Bi, Mn, Ni, Ag, In (~ 94%), Sn (~ 94%), V (~ 85%), Mo (~ 96%), Co (~ 97%), Cu (~ 96%), Zn (~ 94%), Cd (~ 89%), Fe (~ 0,5%), Cr (?)
Spektralanalyse
7
Al, Erdalk., Alk., Cr (?)
verwerfen

(Gehaltsangaben [in Prozent] beziehen sich auf Ausgangslösung 1)

**Anreicherungsschema II**

Nach Aufschluß der Bodenprobe wird der Rückstand in wenig Salzsäure gelöst und nach weitgehendem Abdampfen der Salzsäure mit einer 7 n Lithiumchloridlösung aufgenommen.


Es liegen vor:
Al, Fe, Erdalk., Alk., Ga, In, Ti, Zr, Pb, Sn, Bi, V, Cr, Mo, Mn, Co, Ni, Cu, Ag, Zn, Cd
1
Verteilung im System Isobutylmethylketon/7 n Lithiumchloridlsg.
wäßr. Phase
org. Phase
Al, Erdalk., Alk., Ti, Zr, Pb, Bi, V, Cr, Mo, Mn, Co, Ni, Cu, Ag, Zn, Cd, In (~ 40%), Sn (~ 9%)
2
Fe, Ga, In (~ 60%), Sn (~ 91%)
3
Rückschütteln mit Wasser; einengen; Reduktion mit Ascorbinsäure; Lösung auf 7 Mol LiCl/l bringen; mit Isobutylmethylketon schütteln
org. Phase
wäßr. Phase
Ga, In (~ 36%), Sn (~ 83%), Fe (~ 0,2%)
4
Fe, In (~ 24%), Sn (~ 8%)
5
verwerfen
Fällung mit Pyrrolidindithiocarbaminat u. Kupferron; Extraktion mit Chloroform
Chloroformextrakt
wäßr. Phase
Ti, Zr, Pb, Bi, V, Mo, Mn, Co, Ni, Ga, Cu, Ag, Zn, Cd, Sn (~ 92%), In (~ 76%), Fe (~ 0,2%), Cr (?)
6
Al, Erdalk., Alk., Cr (?)
7
verwerfen
Spektralanalyse

(Gehaltsangaben [in Prozent] beziehen sich auf Ausgangslösung 1)

Arsen(III) zu ~ 33%. Molybdän, Vanadin und Chrom(VI) bleiben quantitativ in der wäßrigen Phase zurück. Damit ist die Selektivität gegenüber der Extraktion aus salzsaurer Lösung erheblich erhöht. Kann man auf die Elemente Gallium, Indium und Zinn verzichten, dann genügt zur Abtrennung des Eisens von 17 Spurenelementen eine Ausschüttelung, andernfalls verfährt man nach dem Anreicherungsschema II.

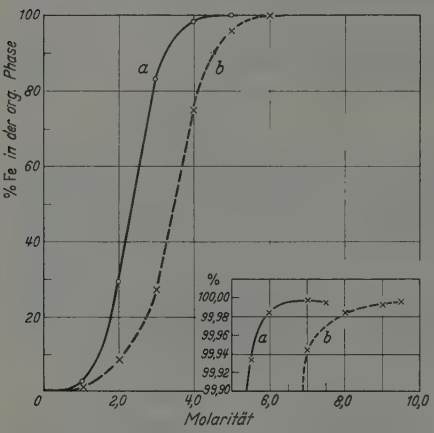



Abb. 1. Eisen(III)-verteilung in den Systemen Isobutylmethylketon/wäßrige Salzsäure (*a*) und Isobutylmethylketon/wäßrige Lithiumchloridlösung (*b*)

Auch die Reduktion des Eisens mit Ascorbinsäure aus Lithiumchloridlösung ist sehr gut reproduzierbar, da die Lösung nur sehr schwach sauer reagiert.

### 3. Extraktive Trennung und Fällung der Spurenelemente

Die Behandlung der aufgeschlossenen Bodenprobe erfolgt nach dem Anreicherungsschema II. Die in 25 ml 7 n Lithiumchloridlösung befindliche Probe (1) wird mit dem gleichen Volumen Isobutylmethylketon kurz geschüttelt. Nach Rückschütteln (1 min) der abgetrennten Ketonphase (3) mit 25 ml Wasser gibt man 1,32 g Ascorbinsäure und 7,425 g Lithiumchlorid in den Schütteltrichter und schüttelt, nachdem die Substanzen durch Umschwenken in Lösung gebracht sind. Die Spurenanteile der Ketonphase (4) werden entweder nach Rückschütteln mit Wasser mit der wäßrigen Phase (2) vereinigt oder direkt zusammengegeben und das Keton abgedampft.

Nach Anreicherungsschema I (Verteilung aus salzsaurer Lösung) ist in entsprechender Weise zu verfahren.

Zur Spurenfällung werden die vereinigten Phasen (2) und (4) (50 ml wäßrige Lösung) in einem 150 ml-Schütteltrichter zur Maskierung der leicht hydrolysierbaren Elemente mit 10 ml 15%iger Citronensäurelösung versetzt und mit Ammoniak auf den $p_H$-Wert 4,8 ± 0,2 eingestellt. Nach Zugabe von 20 ml 5%iger Natriumpyrrolidindithiocarbaminatlösung und kräftigem Schütteln (3 min) extrahiert man die Niederschläge mit 25 ml Chloroform und läßt die Chloroformphase in einen Quarzkolben ab. Dann gibt man noch einmal 10 ml Fällungsreagens hinzu und versetzt bis zur beginnenden Ausscheidung freier Dithiocarbaminsäure mit einigen Tropfen 2 n Salzsäure. Nun wird wie zuvor geschüttelt und mit 15 ml Chloroform extrahiert. Die wäßrige Phase ist nun farblos und klar. Zur Fällung von Titan und Zirkonium wird der $p_H$-Wert 2 mit Salzsäure eingestellt, die Lösung mit 5 ml 2%iger wäßriger Kupferronlösung versetzt, geschüttelt und je einmal mit 20 bzw. 10 ml Chloroform extrahiert. Die vereinigten Chloroformextrakte werden im Quarz-

tiegel zur Trockne eingedampft, der Rückstand zur Zerstörung der organischen Substanz mit etwa 2 ml konz. Salpetersäure aufgenommen und wieder zur Trockne eingedampft. Der schwarze Rückstand wird nach kurzer Anheizperiode 10 min bei 600° C erhitzt und nun in geeigneter Form zur spektrochemischen Analyse gebracht.

Bei den Anreicherungen nach beiden Verfahren wurden aus Modelllösungen das Spurenkonzentrat und der Rückstand stets qualitativ spektrochemisch untersucht. Die Spurenelemente mit Ausnahme von Chrom konnten in nahezu allen Fällen nur im Spurenkonzentrat nachgewiesen werden. Zur Überprüfung der Reproduzierbarkeit des beschriebenen Verfahrens II wurden zwölf Anreicherungen durchgeführt und das Element Nickel im Spurenkonzentrat photometrisch mit Diacetyldioxim quantitativ bestimmt[1]. Die in den Anreicherungen vorgelegte Menge Nickel betrug 40 $\mu$g. Als Mittelwert der Bestimmungen ($N = 12$) wurde $\bar{x} = 40{,}36\ \mu$g Ni gefunden. Die Standardabweichung betrug 1,36; die Varianz ergab sich zu 3,37%. Damit ist die gute Reproduzierbarkeit der Anreicherungsmethode bei dem willkürlich aus siebzehn Spurenelementen herausgegriffenen Nickel bewiesen.

## Zusammenfassung

Die bisher bekannten Verfahren zur Spurenanreicherung in Ackerböden wurden auf die Entfernung des Eisens erweitert. Zwei Anreicherungsverfahren werden angegeben; das eine beruht auf der Entfernung des Eisens aus salzsaurer Lösung durch Ausschütten mit Isobutylmethylketon mit nachfolgender Reduktion von Eisen(lIII) zu Eisen(II) mittels Ascorbinsäure und nochmaligem Ausschütteln der mitextrahierten Elemente mit Isobutylmethylketon. Dabei bleibt das Eisen(II) in der wäßrigen Phase zurück. Aus den vereinigten, die Spurenelemente enthaltenden Phasen beider Ausschüttelungen werden die Spurenelemente mit Pyrrolidindithiocarbaminat und Kupferron gefällt und mit Chloroform extrahiert. Das zweite Verfahren, die Extraktion des Eisen(III)-chlorids aus 7 n Lithiumchloridlösung, bietet Vorteile. Es bleiben mehr Elemente in der wäßrigen Phase zurück, und die Reduktion des Eisen(III)-ions durch Ascorbinsäure verläuft in der sehr schwach sauren Lösung stets quantitativ. Durch eine Ausschüttelung können von Eisen quantitativ die Alkalien, Erdalkalien, Al, Ti, Zr, Th, Pb, $As^{V}$, Bi, $V^{V}$, $Cr^{III}$, $Cr^{VI}$, Mo, Mn, Co, Ni, Ag, Cd, Zn (99,2%), Cu (99%) und $U^{VI}$ (95,5%) abgetrennt werden. Daraus ergeben sich sehr einfach durchzuführende Trennungen von Eisen(III)/Chrom(VI), Eisen(III)/Vanadin(V) und Eisen(III)/Molybdän, die durch Extraktion aus salzsaurer Lösung nicht getrennt werden. Das Anreicherungsverfahren ist für alle Substanzen, die Eisen als Hauptbestandteil enthalten, anwendbar.

### Literatur

[1] Blackwell, A. T., A. M. Daniel and J. D. Miller: Analyt. Chemistry **28**, 1209 (1956); vgl. diese Z. **156**, 206 (1957). — [2] Scharrer, K., u. G. K. Judel: Diese Z. **156**, 340 (1957). — [3] Stetter, A., u. H. Exler: Naturwissenschaften **42**, 45 (1955); vgl. auch diese Z. **155**, 58 (1957).


Professor Dr. H. Specker, Dortmund-Aplerbeck, Marsbruchstr. 186

---

# Bericht über die Fortschritte der analytischen Chemie

## I. Allgemeine analytische Methoden, Apparate und Reagentien

**Amperometrische Ultramikrotitration.** M. N. Petrikova und I. P. Alimarin[1] beschreiben eine Apparatur, mit welcher die Ultramikrotitration direkt unter dem Mikroskop durchgeführt wird. Das Ende der Kalomelelektrode wird ein wenig in die zu titrierende Lösung eingeführt, die Vergleichs-Platinelektrode wird durch eine elektrische Klingel zum Vibrieren gebracht, die Titrationsbürette wird an der Wand des Titrationsschälchens entlang eingeführt. Bei einem sehr kleinen Volumen der zu titrierenden Flüssigkeit ($10^{-3}$—$10^{-4}$ ml) wird die richtige Lage der Elektroden unter dem Mikroskop ständig nachgeprüft und die Titration wie üblich nach 4—5 Ablesungen des Galvanometerzeigers im Kurvenbild festgehalten. Beispiele belegen die Brauchbarkeit des Verfahrens *(Titration von Ammoniumvanadat mit Mohrschem Salz)*. Es wird eine hohe Genauigkeit und gute Reproduzierbarkeit erzielt.

[1] Ž. anal. Chim. **12**, 462—465 (1957) [Russisch]. (Mit engl. Zus.fass.) Akad. Wiss., Vernadsky-Inst., Moskau. A. v. Wilpert

**Die Anwendungen der Radioaktivität in der chemischen Analyse** werden von T. Schönfeld und E. Broda[1] in 4 Berichten beschrieben. Im 1. Teil werden die verschiedenen Methoden allgemein erklärt und in den folgenden Mitteilungen spezielle Einzelheiten und Anwendungen auf bestimmte Elemente mitgeteilt. Die im einzelnen beschriebenen Methoden sind: *1. Analysen mit Hilfe natürlicher Radioaktivität.* Hierbei wird nur auf die Kaliumbestimmung näher eingegangen. *2. Indicatoranalyse.* Durch gleichmäßigen Zusatz einer geringen Menge eines radioaktiven Isotops kann eine quantitative Bestimmung mit Hilfe der Intensität der Strahlung durchgeführt werden. Spezielle Anwendungen sind die Bestimmung in Gasphasen, adsorbierter Stoffmengen, der Dicke metallischer Überzüge, der Löslichkeit schwer löslicher Stoffe, die Verfolgung des quantitativen Verlaufs einer Reaktion u. a. *3. Radioreagensmethoden.* Sie erlauben die Bestimmung des Reaktionsumsatzes bei radioaktiver Markierung, wenn sich Ausgangsstoffe und Reaktionsprodukte einer quantitativ verlaufenden Reaktion gut voneinander trennen lassen. *4.* Einen breiten Raum nimmt die *Isotopenverdünnungsmethode* ein. Ist für eine Analyse eine Abtrennung des zu bestimmenden Stoffes in reiner Form erforderlich, so kann man bei Zusatz eines radioaktiven Isotops auf eine quantitative Abtrennung verzichten und die Mengen der abgetrennten Substanz aus dem Verhältnis der ursprünglichen zur mitabgetrennten Strahlung errechnen. Anwendung findet die Methode besonders für chemisch sehr ähnliche Stoffe, die im Gemisch vorliegen, oder Stoffe, die schwer quantitativ fällbar sind. *5. Aktivierungsanalyse.* Man bestrahlt mit langsamen Neutronen, seltener mit schnellen Neutronen, Protonen oder Deuteronen, und mißt die erzeugte Radioaktivität, die der Menge des

zu bestimmenden Stoffes proportional ist. *6. Absorptionsanalyse.* In speziellen Fällen kann man aus der Messung der Absorption radioaktiver Strahlung Aussagen über die chemische Zusammensetzung der Proben machen. Man verwendet als Strahlen Neutronen, $\beta$-, $\gamma$- und Röntgenstrahlen.

[1] Atompraxis **3**, 77—80, 163—168, 217—221, 294—299 (1957). Univ. Wien.
HILDEGARD PLUSKAL

**Zur Vermeidung von Verseuchungen (Contamination) bei der Überführung radioaktiver, pulverförmiger Präparate** aus zugeschmolzenen Quarzampullen, in denen die inaktiven Präparate durch Neutronenbestrahlung aktiviert werden, in Apparaturen, in denen weitere, chemische Umsetzungen mit den aktivierten Präparaten vorgenommen werden sollen, empfehlen T. J. CLARK, J. S. LOULOUDES und C. C. ROAN[1] die Verwendung von *Polyäthylen-Reagensgläsern und -Beuteln.* Man bringt die Quarzampulle mit dem aktivierten Präparat, z. B. rotem Phosphor, in ein Polyäthylenreagensglas, welches etwa das doppelte Volumen der Quarzampulle besitzt, verschließt mit einem Gummistopfen, bringt alles in einen Polyäthylenbeutel, evakuiert und füllt mit Kohlensäure. Man schließt den Beutel, zerschlägt die Quarzampulle und kann anschließend das Pulver, z. B. den roten Phosphor, in eine Chlorierungsapparatur überführen, ohne hierbei Pulver zu verstreuen oder mit der Luft in Berührung zu bringen.

[1] Chemist-Analyst **46**, 72—73 (1957). State College, Manhattan, Kansas (USA).
KLAUS BRODERSEN

**Massenspektrometrie.** *Für die Analyse anorganischer Festsubstanzen* wurden von *Metropolitan-Vickers*[1] zwei Massenspektrometertypen entwickelt: das MS 5 mit thermischer Ionisierung zur Bestimmung von Isotopenverhältnissen und das MS 7 mit Funkenionisation zur Spurenanalyse. — Mit dem MS 5 kann eine Auflösung von 1:300 erreicht werden. Mit normalem Kollektor sind Ionenströme bis etwa $3 \cdot 10^{-15}$ A, mit Sekundärelektronenvervielfacher bis etwa $10^{-18}$ A nachweisbar. Ein Spezialschieber erlaubt das Einbringen einer Probe in die Ionenquelle innerhalb von einer Minute. Die Substanz wird auf einen Wolfram-Heizwendel in Form eines Salzes (z. B. Sulfat oder Nitrat) aufgebracht. Die zur Analyse benötigten Mengen sind sehr gering. Je nach Art des Elementes müssen einige Mikrogramme bis $10^{-11}$ g aufgebracht werden. Dieses Ionisierungsverfahren ist nicht allgemein anwendbar; es ist auf die leichter ionisierbaren Elemente beschränkt und dient zur Ermittlung des Isotopenverhältnisses. Der Zeitbedarf für eine Analyse liegt zwischen 10 min und 1 Std je nach Element und Probengröße. — MS 7 ist eigentlich kein Massenspektrometer, sondern ein kleiner Massenspektrograph mit Doppelfocussierung. Die Ionen werden in einer Vakuum-Hochspannungsfunkenquelle erzeugt, durchlaufen nacheinander ein elektrisches und ein Magnetfeld und werden auf einer Photoplatte aufgefangen. Eine Platte reicht für 10 Aufnahmen. Das MS 7 umfaßt einen Massenbereich von 7—240 Masseneinheiten und dient hauptsächlich zur Analyse von Verunreinigungen in Feststoffen, wobei alle Massen gleichzeitig erfaßt und ein Gehalt von 1—$10^{-5}$ % noch geschätzt werden kann.

[1] Metallurgia (Manchester) **56**, 155—156 (1957). J. RASCH

**Über die Stabilität von Chelatkomplexen,** besonders solchen, die analytische Bedeutung haben, stellte W. R. C. CRIMMIN[1] vergleichende Betrachtungen an. In der Arbeit werden eine Anzahl von Komplexitätskonstanten ($\log k_1$ und $\log k_2$) zusammengestellt, und zwar der *Kupfer-, Nickel-, Kobalt-, Zink- und Magnesiumsalze von Oxin, 2-Methyl-8-hydroxychinolin, 8-Hydroxychinazolin, 2,4-Dimethyl-8-hydroxychinazolin, Picolinsäure und 6-Methylpicolinsäure.* Die Werte wurden von

verschiedenen Autoren durch potentiometrische Titration, meist in Wasser-Dioxan-gemischen, erhalten. Auf Grund der Differenz von log $k_1$ und log $k_2$ werden Aussagen über die Beständigkeit der Komplexe gemacht.

[1] Anal. chim. Acta (Amsterdam) **16**, 501—504 (1957). Univ. College North Wales, Bangor, Caerns (Großbritannien). G. Denk

**Die Stabilität der unlöslichen Anthranilate von Kupfer, Blei, Nickel, Kobalt, Zink und Cadmium** haben J. K. Thompson und C. L. Wilson[1] an Hand von EMK-Messungen mit einer zu diesem Zweck entwickelten elektrolytischen Zelle untersucht. Die Stabilität der Komplexe sinkt in der angegebenen Reihenfolge der Metalle. Die Verff. haben außerdem die Derivate der Anthranilsäure auf die Komplexbildungsfähigkeit für Kupfer(II)-ionen hin nach dieser Methode untersucht und kommen zu dem Ergebnis, daß die Stabilität der Kupferkomplexe in folgender Reihe abnimmt: 5-Jodo-, normale Anthranilsäure, N-Methyl-, 5-Bromo, 3,5-Dibromo-Anthranilsäure.

[1] Anal. chim. Acta (Amsterdam) **17**, 185—191 (1957). Queens Univ., Belfast (Nord-Irland). Klaus Brodersen

**Zum Nachweis der Stabilität wäßriger Tetraphenyloboratlösungen** mißt S. S. Cooper[1] die Extinktion einer stabilen etwa 0,0004 m Tetraphenyloboratlösung vom $p_H$-Wert 8—9 bei 250, 270 und 262,5 m$\mu$ und berechnet das Verhältnis der Extinktionen für 250 und 262,5 m$\mu$ bzw. 270 und 262,5 m$\mu$. Dann verdünnt man die Untersuchungslösung entsprechend, stellt auf $p_H$ 8—9 ein und ermittelt die gleichen Verhältnisse. Bei stabilen unveränderten Lösungen erhält man die gleichen Werte, bei instabilen Lösungen zeigen sich Differenzen.

[1] Chemist-Analyst **46**, 62—64 (1957). Univ. Saint Louis, Miss. (USA). Hildegard Pluskal

**Die thermische Zersetzung des Kupfersulfats** wurde von H. N. Terem und M. Tuğtepe[1] untersucht. Bei 780° C bildet sich als Zwischenprodukt ein weißes basisches Sulfat, bei 860° C die gelbe, schon länger bekannte, halbbasische Verbindung $CuSO_4 \cdot CuO$. Die Zersetzung kann durch Zusatz von Eisensulfat beschleunigt werden, während $ZnSO_4$, CaO, $Al_2O_3$ und $SiO_2$ ohne Einfluß sind. Die Aktivierungsenergie für die Reaktion $2CuSO_4 = CuSO_4 \cdot CuO + SO_3$ wurde zu 50,6 kcal, die der vollständigen Zersetzung nach $CuSO_4 \cdot CuO = 2CuO + SO_3$ zu 82,8 kcal gefunden.

[1] Rev. Fac. Sci. Univ. Istanbul, Sér. C, **22**, 271—279 (1957). Univ. Istanbul. G. Denk

**Die Thermolysekurven der 2-Methyloxinate von Scandium, Thorium, Uran(VI) und den Seltenen Erden** nahm W. W. Wendlandt[1] in Zusammenhang mit entsprechenden Untersuchungen an den Oxinaten[2] auf. Auf der früher beschriebenen Thermowaage werden jeweils 90—100 mg der durch Fällung erhaltenen und bei Raumtemperatur an der Luft getrockneten Niederschläge mit der Geschwindigkeit von 4,5° C/min auf maximal 900° C erhitzt. Das reine Reagens 2-Methyloxin (8-Hydroxychinaldin) beginnt bei 90° C zu sublimieren und ist bei etwa 200° C vollständig verflüchtigt. Von den untersuchten Chelaten bilden zwei, nämlich das Uran(VI)- und das Scandiumchelat als Solvate, $UO_2(C_{10}H_8NO)_2 \cdot C_{10}H_8NOH$ bzw. $Sc(C_{10}H_8NOH)_3 \cdot C_{10}H_8NOH$[3], die übrigen Metalle fallen als normale Chelate von der Zusammensetzung $Me(C_{10}H_8NO)_4$ [Me = Th, Ce], bzw. $Me(C_{10}H_8NO)_3$ [Me = Y, La, Pr, Nd, Sm, Gd] aus. Die Solvate von Uran und Scandium sind bis 55° C (U)

bzw. 70° C (Sc) beständig, die entstehenden normalen Chelate existieren im Temperaturbereich 258—290° C bzw. 225—240° C, dann tritt weiterer Zerfall zu den Oxyden ein, deren Zusammensetzung bei 480° C ($U_3O_8$) bzw. 660° C ($Sc_2O_3$) erreicht ist. Für die Chelate der übrigen Metalle sind nachstehend in Klammer die Temperaturen der Zerfallbeginn (erste Zahl) und die Temperaturen, bei denen die Oxydzusammensetzung erreicht ist (zweite Zahl), angegeben: Th (185, 435); Y (65, 565); La (65, 645); Ce (100, 380); Pr (75, 560); Nd (60, 645); Sm (50, 605); Gd (65, 635). Man erkennt, daß das Thoriumchelat die beständigste Verbindung ist; sie dürfte sich zur gravimetrischen Thoriumbestimmung[3] besser eignen als das weniger beständige[2] Oxinat.

[1] Anal. chim. Acta (Amsterdam) **17**, 274—279 (1957). Technolog. College, Lubbock, Texas (USA). — [2] Wendlandt, W. W.: Analyt. Chemistry **28**, 499 (1956); Anal. chim. Acta (Amsterdam) **15**, 109 (1956); vgl. diese Z. **153**, 200 (1956); **155**, 361 (1957). — [3] Phillips, J. P., J. F. Emery und H. P. Price: Analyt. Chemistry **24**, 1033 (1952); vgl. diese Z. **139**, 369 (1953). A. Kurtenacker

**Die Infrarotspektren der Oxinverbindungen** von 33 Elementen sind von J. P. Phillips und J. F. Deye[1] in KBr-Preßlingen im Wellenlängenbereich 2—15 $\mu$ gemessen worden. Die Spektren zeigen eine außerordentliche Ähnlichkeit; Ausnahmen bilden dabei die kristallwasserhaltigen Oxinchelate und die Chelate, deren Kation Sauerstoff enthält. Die kristallwasserhaltigen Chelate besitzen eine sehr breite Bande bei 3 $\mu$. Durch Vergleich ihrer Intensität mit der Intensität der für alle Verbindungen charakteristischen und als Bezug dienenden scharfen Bande bei 9 $\mu$ läßt sich der Wassergehalt bestimmen. Für Verbindungen mit einer Molekel Wasser je Chelatmolekül beträgt das Intensitätsverhältnis 0,30 $\pm$ 0,05, für zwei Molekel Wasser 0,60 $\pm$ 0,05. Eine Ausnahme bildet lediglich das Cadmiumoxinatdihydrat (0,88). Wasserfreie Verbindungen zeigen manchmal bei 3 $\mu$ C-H-Banden, die eine Hydratisierung vortäuschen; das Intensitätsverhältnis ist jedoch immer kleiner als 0,17. — Die sehr geringe Absorption im Wellenlängenbereich 4—6 $\mu$ schließt die Anwesenheit von Carbonylgruppen in den Oxychinolinchelaten aus. Im Bereich 6—8 $\mu$ treten wegen der aromatischen Ringe viele starke Banden auf. Zur Charakterisierung der Chelate kann nur eine Bande bei 6,94—7,03 $\mu$ herangezogen werden; die relative Intensität dieser Bande bei verschiedenen Chelaten liegt zwischen 0,16—0,9. — Bei 11,08 oder 11,09 $\mu$ absorbieren nur die Chelate des Molybdäns, Wolframs und Uran stark; diese Banden müssen vom Sauerstoff des Kations $MO_2^{2+}$ verursacht werden. Im Bereich 12—13,5 $\mu$ treten gewöhnlich vier recht starke Banden auf, deren Lage und relative Intensität von Verbindung zu Verbindung variiert. Von 13,6—14,1 $\mu$ besitzen nur die Verbindungen des Na, K, $AgNO_3$ (Additionsverbindung!) Sr, Ba, La, Pb, Th, V, Sb, Bi, U, Pd, Ce, Nd und Sm einzelne starke Banden. Darüber hinaus zeigen einige Verbindungen individuelle charakteristische Merkmale, meist im Gebiet 12—15 $\mu$. — Die untersuchten Verbindungen haben nach analytischen Bestimmungen folgende Zusammensetzung (HOx = Oxin): LiOx; NaOx; KOx; $CuOx_2$; $AgNO_3 \cdot (HOx)_2$; $MgOx_2 \cdot 2H_2O$; $ZnOx_2 \cdot 2H_2O$; $SrOx_2 \cdot 2H_2O$; $CdOx_2 \cdot 2H_2O$; $BaOx_2$; $AlOx_3$; $GaOx_3$; $InOx_3 \cdot H_2O$; $LaOx_3$; $TiOOx_2 \cdot H_2O$; $ZrO_2Ox_3$; $PbOx_2$; $ThOx_4 \cdot HOx$; $V_2O_3Ox_4$; $SbOx_3$; $BiOx_3 \cdot H_2O$; $CrOx_3 \cdot H_2O$; $MoO_2Ox_2$; $WO_2Ox_2$; $UO_2Ox_2 \cdot HOx$; $MnOx_2 \cdot 2H_2O$; $FeOx_3$; $CoOx_2 \cdot 2H_2O$; $NiOx_2 \cdot 2H_2O$; $PdOx_2$; $CeOx_4$; $NdOx_3$ und $Sm(OH)Ox_2 \cdot H_2O$. Die Spektren werden mit dem Baird Associates Doppelstrahl-Spektralphotometer (NaCl-Optik) aufgenommen, die Intensitätsmessungen nach dem Grundlinienverfahren durchgeführt.

[1] Anal. chim. Acta (Amsterdam) **17**, 231—233 (1957). Louisville, Ky. (USA).
H. Specker

**Natriumcarbonat als Urtitersubstanz** in der Acidimetrie ist nach W. C. Easterbrook[1] dann besonders stabil, wenn es durch Erhitzen von Natriumsesquicarbonat ($Na_2CO_3 \cdot NaHCO_3 \cdot 2\,H_2O$) auf 270° C ± 10° C hergestellt worden ist. Verf. hat die thermische Zersetzung mit einer Thermowaage nach Duval verfolgt und den Wirkungswert des so hergestellten Natriumcarbonats durch Vergleich mit spektroskopisch 99,998%igem Silber festgestellt. Die Methoden des Erhitzens und des analytischen Vergleichs mit Silber sind bereits beschrieben worden[2].

[1] Analyst **82**, 383—390 (1957). Imper. Chem. Industries Ltd., Nobel Div., Stevenson, Ayrs. (England). — [2] *Imperial Chemical Industries;* Analyst **75**, 577 (1950); vgl. diese Z. **134**, 121 (1951/52). Klaus Brodersen

**Die Dissoziationskonstanten von Diaminoglyoxim und seine Löslichkeit in Wasser** wurden von P.-E. Wenger, D. Monnier und I. Kapétanidis[1] bestimmt. Die Verbindung kann in saurer Lösung Kationen und in alkalischer Lösung Anionen bilden nach dem Schema:

$$\begin{array}{ccccc} {}^{+}H_3N{-}C{=}NOH & & H_2N{-}C{=}NOH & & H_2N{-}C{=}NO^{-} \\ | & \rightleftharpoons & | & \rightleftharpoons & | \\ H_2N{-}C{=}NOH & & H_2N{-}C{=}NOH & & H_2N{-}C{=}NOH. \end{array}$$

Die Dissoziationskonstante ($pK_a$) wurde in saurer Lösung bei 20° C durch potentiometrische Messung zu 2,95 ± 0,05, aus dem Absorptionsspektrum zu 2,96 ± 0,05 gefunden. Für die Dissoziation in alkalischer Lösung ergaben sich entsprechend die $pK_b$-Werte 11,37 ± 0,07 und 11,31 ± 0,20. Die weitere Dissoziation in stark alkalischer Lösung unter Abspaltung von zwei $H^+$-Ionen hat einen pK-Wert unter $10^{-13}$. — Die Löslichkeit in Wasser wurde bei 21,5° C zu 15,6 ± 0,16 g/l = 0,132 Mol/l ermittelt. — Die Darstellung der Verbindung erfolgte nach der Vorschrift von E. Fischer[2] aus Dicyan und Hydroxylamin [$(CN)_2 + 2NH_2OH = (H_2N)_2C_2(NOH)_2$], nur wurde bei —20° C gearbeitet, wodurch eine bessere Ausbeute erzielt wurde.

[1] Helv. chim. Acta **40**, 1456—1468 (1957). Univ. Genf. — [2] Ber. dtsch. chem. Ges. **22**, 1930 (1889). G. Denk

**Über die Anwendbarkeit von Rutin (Quercetin-3-rutinosid) als neues analytisches Reagens,** welches mit mehreren Metallionen Farbreaktionen gibt, berichten P. Szarvas, Z. Jarabin und L. Dede[1] in einer vorläufigen Mitteilung. So entsteht mit kleinen $Fe^{II}$-Mengen in alkalischer Lösung eine rotbraune Farbe, mit $Fe^{III}$ in saurer Lösung in Anwesenheit von Persulfat eine bräunlichgrüne Farbe mit $U^{VI}$, $Ti^{IV}$ ($p_H$ 6—8), $V^{V}$ (in Anwesenheit von Phosphorsäure) eine orangerote Farbe. Die Reaktionen können durch entsprechende Pufferung zu spezifischen Reaktionen ausgestaltet und zu colorimetrischen Bestimmungen verwendet werden. Die Erfassungsgrenze liegt bei 0,3—200 μg Ion/ml.

[1] Magyar Kémiai Folyóirat **63**, 151—152 (1957) [Ungarisch]. (Mit dtsch. Zus.-fass.) Univ., Debrecen (Ungarn). J. Plank

**Variaminblau B als colorimetrisches Reagens** verwenden L. Erdey und F. Szabadváry[1] zur Bestimmung von *Vanadium* und *Chrom*. Auf Grund früherer Erfahrungen geht das farblose Reagens in schwach saurer Lösung durch Einwirkung oxydierender Substanzen in die blaue merichinoide Form über, die bei $p_H$ 2—3 am beständigsten ist. Die Farbstärke nimmt bei 0,5—12 μg Vanadium, bzw. 0,2 bis 4 μg Chrom/ml linear zu. Um Vanadium zu Vanadat zu oxydieren, wird der

Lösung Kaliumpermanganat zugesetzt und dessen Überschuß in der erkalteten Lösung mit Oxalsäure reduziert. Chrom wird mit Ammoniumperoxydisulfat in Gegenwart von Silbernitrat zu Chromat oxydiert. Zur vollständigen Zerstörung des verbliebenen Ammoniumperoxydisulfats muß die Lösung eingedampft werden. Der Rückstand wird mit einer Pufferlösung (92,5 ml 0,1 n Essigsäure und 7,5 ml 0,1 n Natriumacetatlösung) aufgenommen und im Meßkolben aufgefüllt. Die Extinktion der blauen Lösung wird im Pulfrich-Photometer mit dem Filter S 57 gemessen. Sind Vanadium und Chrom in der Lösung vorhanden, wird erst ihre gemeinsame Menge bestimmt, dann reduziert man beide Ionen durch Eisen(II)-sulfat und mißt die Absorption des Vanadiums nach Oxydation mit Kaliumpermanganat. Beide Ionen können auch neben Eisen bestimmt werden, wenn Eisen durch Zugabe von Ammoniumfluorid maskiert wird. Die Bestimmung von Eisen, Vanadium und Chrom nebeneinander ist auch ausführbar, indem in einem Lösungsanteil die gemeinsame Extinktion der drei Ionen, in einem zweiten Anteil nach Zugabe von Ammoniumfluorid die von Vanadium und Chrom gemessen wird, und nach Reduktion mit Eisen(II)-sulfat und Oxydation mit Kaliumpermanganat die Menge des Vanadiums bestimmt wird. Es stören oxydierende und solche Ionen, die Vanadat bzw. Chromat reduzieren.

[1] Magyar Kémiai Folyóirat **63**, 153—158 (1957) [Ungarisch]. (Mit dtsch. Zus.-fass.) Techn. Univ., Budapest (Ungarn). J. Plank

**Über 2-Hydroxy-3-naphthoesäure und ihre Derivate als analytische Reagentien** berichtet S. K. Datta[1] im Anschluß an entsprechende Versuche mit der 1-Hydroxy-2-naphthoesäure und ihren Derivaten[2]. Die neuen Untersuchungen, die sich auf *2-Hydroxy-3-naphthoesäure (I), 4,6-Dinitro-2-hydroxy-3-naphthoesäure (II), 1-Brom-2-hydroxy-3-naphthoesäure (III), 1,6-Dijod-2-hydroxy-3-naphthoesäure (IV), 2-Acetyl-3-naphthoesäure (V)* und *1-Nitroso-2-hydroxy-3-napthoesäure (VI)* beziehen, zeigen, daß alle genannten Reagentien Th und Zn quantitativ aus ihren Lösungen fällen. Quantitativ gefällt werden außerdem $Ce^{IV}$ (bei $p_H$ 2,5 und niedriger) und Ti ($p_H$ 3) durch Reagens II, $Ce^{IV}$, Co, Pd und U durch Reagens VI. Weitere Metalle fallen mehr oder weniger unvollständig. Charakteristische Färbungen geben I mit $Fe^{III}$ (blau) und U (orange), II mit $Fe^{III}$ (braunrot), III mit $Fe^{II}$ (bläulichgrün) und $Fe^{III}$ (blaßblau), VI mit $Fe^{III}$ (braun). — *Gravimetrische Bestimmung von Kobalt mit VI.* $CoCl_2$ gibt mit der wäßrigen Reagenslösung in der Hitze einen rötlichbraunen Niederschlag von der Zusammensetzung $Co(C_{11}H_6O_4N)_3$, $Co^{III}$acetat liefert einen tiefroten Niederschlag $Co(C_{11}H_6O_4N)_4$. Die Zusammensetzungen der Komplexe sind die gleichen wie die der Co-Komplexe mit α-Nitroso-β-naphthol. Die Carboxylgruppe nimmt also an der Komplexbildung nicht teil, sie erhöht aber die Wasserlöslichkeit des Reagenses. Kobalt läßt sich mit dem neuen Reagens von nicht zu großen Mengen Nickel, ferner von Cu, Ba, Cr, Mg, Cd, Ca, Sr, Mn, Zn, Bi trennen. $Fe^{III}$ und Al bewirken etwas zu hohe Resultate, Hg, Pb, Be, $Fe^{II}$, $Ce^{III}$, Th, Zr, Pd, U stören sehr. — *Ausführung.* Die bis zu 5 mg Co enthaltende Lösung wird auf 30 ml verdünnt, mit wenigen Tropfen 30%iger Wasserstoffperoxydlösung gekocht, mit 0,1 n Natronlauge alkalisch gemacht, und die Fällung in der benötigten Menge Essigsäure (1:1) gelöst. Man bringt den $p_H$-Wert der Lösung auf 2,5 und verdünnt auf 100 ml. Zur siedenden Lösung fügt man eine 1%ige Reagenslösung in verdünnter Essigsäure, filtriert, wäscht mit verdünnter Essigsäure, trocknet bei 130° C und wägt als Co $(C_{11}H_6O_4N)_4$.

[1] J. Indian chem. Soc. **34**, 238—244 (1957). Government College, Darjeeling (Indien). — [2] Datta, S. K.: J. Indian chem. Soc. **33**, 257, 394 (1956); vgl. diese Z. **154**, 361 (1957); **155**, 367 (1957). Klaus Brodersen

**Squalan als Standard.** Nach Mitteilung von K. J. Sax und F. H. Stross[1] kann *Squalan*, $C_{30}H_{62}$ (2,6,10,15,19,23-Hexamethyltetracosan) durch Hydrierung von reinem Squalen, $C_{30}H_{50}$, mit Wasserstoff unter Verwendung von Platin als Katalysator formelrichtig und mit sehr gut reproduzierbaren physikalischen Konstanten erhalten werden. Die Darstellung ist eingehend beschrieben. Der bei Raumtemperatur flüssige, nicht flüchtige und nicht hygroskopische Kohlenwasserstoff eignet sich als *Standard für die Kohlenstoff-Wasserstoffbestimmung* in der Elementaranalyse. Squalan ist schwer verbrennlich, die Analyse erfordert daher eine besondere Verbrennungstechnik, die aber dann mit Vorteil dazu dienen kann, um unbekannte schwer verbrennliche Kohlenwasserstoffe zu analysieren. Weiter wird Squalan als *Standard bei Viscositätsmessungen und Molekulärgewichtsbestimmungen* empfohlen.

[1] Analyt. Chemistry **29**, 1700—1702 (1957). Shell Development Co., Emeryville, Calif. (USA). A. Kurtenacker

**Resazurinäthyläther und Resorufinäthyläther als Redoxindicatoren für die Stannometrie.** E. Ružička[1] teilt in Fortführung seiner Arbeiten[2] über die Anwendung von Resorufin, Resazurin und Derivaten als Reagentien zum $Sn^{II}$-Nachweis mit, daß diese Stoffe auch als Redoxindicatoren bei Titrationen mit Zinn(II)-chloridlösung anwendbar sind. Besonders geeignet sind hier die Derivate Resazurinäthyläther [7-Äthoxyphenoxazon-(2)-10-oxyd] (I) und Resorufinäthyläther [7-Äthoxyphenoxazon-(2)] (II). Die Redoxpotentiale bei 20° C, gemessen gegen die Wasserstoffelektrode, sind für I 0,59 V ($p_H$ 1,36), für II 0,57 V ($p_H$ 1,7). Das Titrationsverfahren mit 0,01 n $SnCl_2$-Lösung gibt für $Cr_2O_7^{2-}$, $[Fe(CN)_6]^{3-}$, $VO_3^-$, $[PtCl_6]^{2-}$, $Ir^{4+}$, $Fe^{3+}$, $OsO_4$ gute Resultate mit Fehlern, die meist wesentlich kleiner als 1% sind. Für die Eisenbestimmung ist der Indicator II unbrauchbar, weil die entstehenden $Fe^{2+}$-Ionen mit dem Farbstoff reagieren. (Bei I sind die durch die entsprechende Reaktion verursachten Fehler gering.) Alle Titrationen werden durch $Sb^{3+}$, $Cu^{2+}$, Oxydationsmittel und solche Stoffe gestört, die die Indicatoren reduzieren. — *Ausführung.* Die als Maßflüssigkeit dienende 0,01 n $SnCl_2$-Lösung (4 n salzsauer) wird in einem mit automatischer Bürette versehenenen Vorratsgefäß aufbewahrt, durch das ununterbrochen Stickstoff geleitet wird (Abb. im Orig.). Die Titerstellung erfolgt mit 0,01 n $K_2Cr_2O_7$-Lösung als Standard unter den unten angegebenen Bedingungen. Der Titer bleibt etwa 3—4 Tage praktisch unverändert. Von den Indicatoren werden 0,001 m Lösungen in 4 n Salzsäure bei 50° C hergestellt. Die Titrationen erfolgen in $CO_2$-Atmosphäre in 10 ml Lösung unter Zusatz von 2 ml 4 n Salzsäure (bei $Cr_2O_7^{2-}$, $VO_3^-$) 5 ml, 12 n Salzsäure ($[Fe(CN)_6]^{3-}$, $[PtCl_6]^{2-}$), 10 ml 12 n Salzsäure ($Ir^{4+}$, $OsO_4$) und 3—5 Tr. Indicatorlösung bis zum Farbumschlag Rot (Braunrot)-Grünblau (fallweise farblos). Zur Eisenbestimmung versetzt man 10 ml Lösung mit 5 ml konz. Salzsäure und titriert bei 60—80° C.

[1] Chem. Listy **51**, 1814—1818 (1957) [Tschechisch]. Pädagog. Hochsch. Olomouc (ČSR). — [2] Ružička, E.: Chem. Listy **49**, 1729 (1955); **51**, 173 (1957); vgl. diese Z. **158**, 365 (1957); **160**, 288 (1958). A. Kurtenacker

**Metallindicatoren.** J. Körbl und B. Kakáč[1] haben den Metallindicator *Methylthymolblau* [3,3′-Bis-N-N-di(carboxymethyl)-aminomethyl-thymolsulfophthalein][2] in bezug auf seine acidobasischen Eigenschaften genauer untersucht. Das freie Methylthymolblau ($H_6I$) existiert in wäßriger Lösung als gelb gefärbtes dipolares Ion I, das eine Wasserstoffbrücke enthält. Das System der beweglichen Elektronen ist unsymmetrisch. Die in stark salzsaurer Lösung vorhandene rote Verbindung entsteht durch Protonisierung der Carboxylgruppe und des Chinonsauerstoffs, möglicherweise auch der Sulfonsäuregruppe; der roten Verbindung wird

demgemäß die Zusammensetzung $H_8I^{2+}$ bzw. $H_9I^{3+}$ zugeschrieben. Auf der Titrationskurve der wäßrigen Farbstofflösung mit Natronlauge tritt erst beim Verbrauch des 4. Äquivalents Lauge ein Potentialsprung auf. Gleichzeitig vollzieht sich der Farbübergang Gelb-Hellblau, so daß dem hellblauen Ion wahrscheinlich die Zusammensetzung $H_2I^{4-}$ (mit symmetrischer Elektronenstruktur) zukommt. Die im stärker alkalischen Gebiet auftretenden Formen des Farbstoffs, nämlich die graugelbe Form ($HI^{5-}$) und die intensiv blaue Form ($I^{6-}$) treten auf der Titrationskurve nur als gemeinsamer Potentialsprung in Erscheinung. Die Absorptionskurven besitzen aber im Gebiet jedes der drei Farbübergänge ausgeprägte isobestische Punkte. Für alle Formen werden die wahrscheinlichen Konstitutionsformeln angegeben.

J. Körbl und R. Přibil[3] berichten über 2 von ihnen hergestellte Analoga des o-Kresolphthaleinkomplexons[4] (II), nämlich über das *Phenolphthaleinkomplexon(I)* und das *Thymolphthaleinkomplexon(III)*, auf die schon früher kurz hingewiesen worden ist[5]. In 1n Natronlauge ist I purpur, II violett, III rein blau gefärbt. Alle 3 Stoffe sind nur im alkalischen Gebiet als Metallindicatoren anwendbar. Sie reagieren vorwiegend mit den Erdalkaliionen, II und III auch mit $Ni^{2+}$, $Cd^{2+}$ und $Mn^{2+}$. Die entstehenden Komplexe haben ähnliche Farben wie die Indicatoren im alkalischen Gebiet, doch bilden sich die Komplexe schon bei schwächeren Alkalitäten. I ist auch in diesen den schwächer alkalischen Lösungen schon verhältnismäßig stark rot gefärbt, während die Lösungen von II und III noch praktisch farblos sind. Scharfe Farbumschläge und genaue Resultate erhält man bei der komplexometrischen Titration von Calcium mit allen 3 Indicatoren in dem üblichen $NH_4Cl$-$NH_4OH$-Puffer oder in 50 ml Lösung, die 1 ml konz. Ammoniak enthält. In stärker alkalischer Lösung (10 oder 20 ml konz. Ammoniak) sind nur II und III, in ätzalkalischer Lösung (5—20 ml 1n Natronlauge) ist nur III brauchbar. Die Bestimmungen von Strontium und Barium erfordern stärkere Alkalitäten als die Ca-Bestimmung. Bei einem Zusatz von 10 oder 20 ml konz. Ammoniak zu 50 ml Lösung sind alle drei Indicatoren, in ätzalkalischer Lösung ist wieder nur III brauchbar III erweist sich überhaupt als der bestgeeignete Indicator. Die austitrierten Lösungen sind bei diesem Indicator praktisch farblos, höchstens schwach grau. Das Verschwinden der blauen Farbe ist scharf festzustellen. Man verwendet 0,1 ml der 0,5%igen Lösung des Indicators auf 50 ml der zu titrierenden Füssigkeiten und titriert mit 0,05 m ÄDTA-Lösung.

J. Körbl, E. Kraus und R. Přibil[6] haben *Glycinthymolblau* [3,3′-Di-(N-carboxymethylaminomethyl)-thymolsulfophthalein] als neuen Metallindicator durch Kondensation von Thymolblau mit Formaldehyd und Glycin dargestellt. (Der Farbstoff ist als Natriumsalz im Handel zu haben [Lachema, Prag], Einzelheiten der Herstellung sollen später bekanntgegeben werden). Die verdünnte (0,1%ige) wäßrige Lösung des braunen Natriumsalzes ist gelb gefärbt. In stark saurer Lösung findet ein Farbübergang in Rot, in schwach alkalischer Lösung ein Übergang Gelb — Blau statt, dem aber zum Unterschied von den Verhältnissen bei Methylthymoblau (s. oben) keine weiteren Farbänderungen folgen. Verschiedene Kationen geben mit dem Farbstoff intensiv blau gefärbte Chelate, und zwar $Bi^{3+}$, $Fe^{3+}$, $Cu^{2+}$ bei $p_H$ 5,1, $Ni^{2+}$, $Co^{2+}$, $Zn^{2+}$, $Hg^{2+}$, $Cd^{2+}$ bei $p_H$ 7,5. Mit einigen anderen Metallsalzen entstehen in verschiedenen $p_H$-Bereichen wenig charakteristische rötliche Färbungen. Bei der Titration mit ÄDTA-Lösung ergeben sich scharfe Farbumschläge bei $Cu^{2+}$, $Zn^{2+}$, $Pb^{2+}$ und $Hg^{2+}$. Für die komplexometrische *Kupferbestimmung* ist Glycinthymolblau als Indicator den bisher empfohlenen Indicator PAN vorzuziehen, weil der Cu-Komplex von Glycinthymolblau vollständig in Lösung bleibt und die Farbreaktion sehr empfindlich sowie weitgehend selektiv ist. — Man verdünnt die zu bestimmende Kupferlösung auf 100 ml, gibt 1 ml 1 n Salpetersäure, 5—10 Tropfen 0,1%iger Indicatorlösung und 3 ml 20%iger Hexamethylen-

tetraminlösung (zur Einstellung auf etwa $p_H$ 5) zu. Die intensiv blaue Lösung wird mit 0,05 m ÄDTA-Lösung bis zum Verschwinden der Blaufärbung titriert. Die Lösung ist dann je nach der Cu-Menge gelb bis smaragdgrün gefärbt. Die Titrationsergebnisse sind nahezu fehlerfrei. Störend wirken besonders $Ni^{2+}$ und $Fe^{3+}$.

[1] Chem. Listy **51**, 1680—1685 (1957) [Tschechisch]. Forsch.-Inst. Pharm. Biochem. Prag (ČSR). — [2] Körbl, J., u. R. Přibil: Chem. Listy **51**, 1061 (1957); vgl. diese Z. **160**, 374 (1958). — [3] Chem. Listy **51**, 1804—1808 (1957) [Tschechisch]. Forsch.-Inst. Pharm. Biochem. u. Akad. Wiss. Prag (ČSR). — [4] Anderegg, G., H. Flaschka, R. Sallmann u. G. Schwarzenbach: Helv. chim. Acta **37**, 113 (1954); vgl. diese Z. **143**, 297 (1954). — [5] Körbl, J., u. R. Přibil: Chem. and Ind. **1957**, 233—234; vgl. diese Z. **158**, 210 (1957). — [6] Chem. Listy **51**, 1809—1813 (1957) [Tschechisch]. Forsch.-Inst. Pharm. Biochem. und Akad. Wiss. Prag (ČSR). A. Kurtenacker

**Als Indicator bei ÄDTA-Titrationen** eignet sich nach den Untersuchungen von H. Khalifa[1] der Farbstoff „*Fast Grey R A*" der I. C. I. Comp. (1-Azo-metahydroxynaphthyl-2-hydroxy-3-nitrobenzol-5-sulfonsäure)[2]. Man verwendet eine 0,1%ige wäßrige Lösung des Farbstoffes als Indicatorlösung. Bei direkten Titrationen von *Thorium, Eisen(III), Wismut und Zink*, oder bei *Trennungen Thorium-Eisen, Zink-Calcium, Zink-Magnesium, Zink-Thorium* hat sich der neue Indicator bewährt. *Thorium* kann auch bei Anwesenheit von Uran, Eisen, Zink, Barium, Beryllium, Magnesium und Seltenen Erden bestimmt werden. Bei der *Eisen(III)*-und *Zink*-Bestimmung stören Uran, Magnesium, Calcium, Barium und Beryllium nicht. *Wismut* läßt sich neben Erdalkalien und Seltenen Erden bestimmen. Man titriert im allgemeinen bei $p_H$ 2, bei Zink und den Erdalkalien jedoch bei $p_H$ 8 bzw. 10. Der Verf. gibt Arbeitsvorschriften für die einzelnen Bestimmungen an.

[1] Anal. chim. Acta (Amsterdam) **17**, 194—198 (1957). Univ. Wien (Österreich). — [2] Siehe auch H. Khalifa, M. R. Zaki und A. Farag, diese Z. **158**, 1, 103, 109 (1957). Klaus Brodersen

**Über die $p_H$-Messung in stark sauren und stark alkalischen Lösungen** sowie über die erreichbare Genauigkeit der Messungen in Lösungen von hoher Ionenstärke berichtet K. Schwabe[1]. Zur Verwendung von Glaselektroden in stark sauren Lösungen wird hervorgehoben, daß sie bei unverzüglich nach dem Eintauchen vorgenommenen Messungen richtig anzeigen und nur bei Dauermessungen am besten erst nach 10 Std Betriebsdauer geeicht werden müssen. Für stark alkalische Lösungen wird die Verwendung von Glaselektroden aus einem neuen Lithiumglas empfohlen, für Messungen in Flußsäure die Antimon- oder eine speziell angegebene Chinhydronelektrode. In allen Fällen kann wegen der Diffusionspotentiale eine größere Genauigkeit als $\pm$ 0,05 $p_H$ nicht erreicht werden, was bei einem $p_H$-Wert von 1 einen Fehler von über 10% der Wasserstoffionenkonzentration bedeutet. In diesen Fällen sind potentiometrische Messungen oder Titrationen mit Indicatoren also erheblich genauer, sofern die analytische Säure- oder Basekonzentration und nicht die aktuelle Wasserstoffionenkonzentration gesucht ist, die dann vorteilhaft aus der Dissoziationskonstante und der analytischen Konzentration berechnet wird. — Auch auf die Bestimmung des $p_H$-Wertes aus Leitfähigkeitsmessungen an Lösungen hoher Ionenstärke (konstanter Leitfähigkeitskoeffizient!) wird am Beispiel der Bestimmung von Schwefelsäure (120—150 g/l) in Bädern der elektrolytischen Zinkraffination eingegangen. Ein Abschnitt über den Zusammenhang von aktueller Wasserstoffionenkonzentration und der wahren und mittleren Aktivität ist angefügt.

[1] Chemie-Ing.-Techn. **29**, 656—660 (1957). Techn. Hochsch. Dresden.

K. Cruse

**Bewertung von Analysenverfahren.** V. V. NALIMOV[1] empfiehlt die von R. A. FISHER[2] entwickelte Varianzanalyse zur Feststellung der methodischen Fehler von Verfahren, der Inhomogenität der Proben, zum Studium der verschiedenen Einflüsse auf die Bestimmungsergebnisse usw. Das Verfahren kann bis zum Erscheinen eines speziellen Fehler-„GOST" zu statistischen Fehlerberechnungen und Standardisierungskontrollen als Grundverfahren dienen.

[1] Ž. anal. Chim. **12**, 157—165 (1957) [Russisch]. (Mit engl. Zus.fass.) Allunions Inst. für wiss. u. techn. Information und Akad. Wiss. UdSSR. — [2] Statistical Methods for Research Workers, Edinburgh, London 1950. A. v. WILPERT

**Einen zusammenfassenden Bericht über die Acidimetrie und Alkalimetrie in nichtwäßrigen Medien** gibt S. A. CELSI[1]. Er befaßt sich mit der Theorie der Reaktionen in nichtwäßrigen Medien, dem Verhalten der verschiedenen Lösungsmittelklassen (basische, saure, amphotere, indifferente) und der Praxis an Hand von Beispielen mit Titrationskurven. Verf. stellt fest, daß das Gebiet noch in der Entwicklung steht. Im pharmazeutischen Bereich sind schon gute Erfolge durch Arbeiten in nichtwäßrigem Medium bei der Bestimmung von Arzneimitteln neben ihren Trägersubstanzen erzielt worden. Die Ausführungen werden mit 73 Literaturzitaten belegt.

[1] An. Real Acad. Farmac. **23**, 135—160, 241—266 (1957). IRMGARD PFITZER

**Beeinflussung der Bromatometrie durch die Menge der Bromide.** Den Anlaß zur Arbeit von É. ZÖLLNER und E. VARGA[1] über Beeinflussung der Bromatometrie durch die Menge der Bromide gab die Beobachtung, daß bei der bromatometrischen Bestimmung von Metothyrin[2] die Ergebnisse in Gegenwart von 0,1—15 g Kaliumbromid zwischen 102 und 75% schwankten. Es wurde daher der Einfluß von Kalium-, Natrium- bzw. Ammoniumbromid bei der *Bestimmung von Basethyrin* (4-Methyl-2-thiouracyl), *Methionin, Sulfanilamid, Thiocarbamid* usw. untersucht und besonders bei Methionin (114 bis 51%) dieselbe Beobachtung gemacht. Die bromatometrische Sulfidbestimmung in Natriumsulfid, sowie die Bestimmung von Salicylsäure, Phenol, Pulsoton, Pulsotyl, Cystin usw. gaben richtige Ergebnisse, welche trotz wechselnder Bromidmengen innerhalb der Grenzen der Versuchsfehler blieben. Bei den untersuchten Substanzen, die oxydierbares Schwefelatom enthalten, verlaufen beim Bromieren verschiedene Reaktionen, daher ist eine einheitliche Erklärung einstweilen nicht möglich. Die Versuche zeigen aber, daß bei den bromatometrischen Methoden die Bromidmengen auch in Betracht zu ziehen sind.

[1] Acta chim. Acad. sci. hung. **12**, 1—13 (1957). Staatl. Inst. Hyg., Budapest. — [2] Acta pharm. Hung. **25**, 150 (1955). J. PLANK

**Untersuchung des Mechanismus der Mitfällung von Kationen mit Sulfiden.** N. A. RUDNEV und A. A. MAZUR[1] untersuchten die Kinetik der Mitfällung der Ionen $Ga^{3+}$, $In^{3+}$ und $Tl^{+}$ mit den Sulfiden HgS, CuS und CdS. Zur Ermittlung des Mitfällungsgrades wurden die Isotopen $^{72}Ga$, $^{114}In$ und $^{204}Tl$ zugesetzt; außerdem wurden Elektronogramme der Sulfide angefertigt (Vergrößerung 12000). Der Einfluß des Alterns der Sulfide (2 und 24 Std) sowie der Strukturveränderungen der Sulfide auf die Mitfällung wurde besonders beachtet. Als Maß der Sulfidoberfläche diente die Absorption eines oberflächenaktiven Farbstoffes (Neutralrot). — Es ergab sich, daß HgS beim Altern zerfällt, wobei seine Oberfläche wächst; bei CuS aggregieren die Teilchen, die Gesamtoberfläche vermindert sich, während die Oberfläche von CdS beim Altern unverändert bleibt. Alle 3 Sulfide kristallisieren mit dem Alter um, die Kristalle von CdS und CuS wachsen, die HgS-Kristalle

nehmen in ihrer Größe ab. Die effektive Oberflächengröße der Sulfide hat keinen ausgesprochenen Einfluß auf den Mitfällungsgrad. Beim Altern kann die Mitfällung ansteigen (Ga, In bis CuS, CdS), sie kann auch fallen (Ga, Tl bis HgS) oder unverändert bleiben (In — HgS, Tl — CuS). Die Absorption von Sulfidionen ($HS^-$,$S^{2-}$) auf der stark entwickelten Sulfidoberfläche (KOLTHOFFS Theorie) reicht für die Deutung des Mitfällungsvorganges nicht aus. Weder die große Oberfläche noch die amorphe Beschaffenheit der Sulfide führt zur Deutung der Vorgänge, sondern nur die Kristallisationsvorgänge sowie die kristallchemische Ähnlichkeit der ausfallenden und mitfallenden Sulfide sind in erster Linie als Ursachen der Mitfällung in Betracht zu ziehen.

[1] Ž. anal. Chim. **12**, 433—442 (1957) [Russisch]. (Mit engl. Zus.fass.) Akad. Wiss. Vernadsky-Inst., Moskau. A. v. WILPERT

**Ein Schema der qualitativen Analyse unter Verwendung von Thiosalzen** gibt G. B. S. SALARIA[1] in Fortführung seiner früheren Arbeiten[2] an. Der Verf. hat in sein Analysenschema nunmehr auch die selteneren Elemente wie *Os, Ru, Ge, Ir, Pt Au, Se, Te, Rh, In, Ga, Tl, Be, Nb, Ta, Ce, Ti, Zr und Li* aufgenommen. Die Abtrennung der Gruppen und die Ausführung der einzelnen Nachweise werden zum Teil nochmals genau beschrieben.

[1] Anal. chim. Acta (Amsterdam) **16**, 509—516 (1957). Univ. Allahabad (Indien). — [2] Anal. chim. Acta **13**, 513 (1955); vgl. diese Z. **152**, 446 (1956). KLAUS BRODERSEN

**Über selektive chelatometrische Titrationen von Metallionen mit Triäthylentetramin** berichten C. N. REILLEY und M. V. SHELDON[1]. Es werden geeignete Verfahren zur maßanalytischen Bestimmung von *Kupfer, Zink, Quecksilber und Cadmium* angegeben. Zum Ansetzen der *0,1 m Triäthylentetraminsalzlösung* muß das Handelsprodukt in Form seines sauren Sulfats wiederholt umkristallisiert werden (Arbeitsvorschrift im Original). Die erhaltene 0,1 m Triäthylentetraminsalzlösung wird gegen eine Zinksulfatlösung nach dem weiter unten für die Zinkbestimmung angegebenen Verfahren eingestellt. — Zur *Kupferbestimmung* wird die Probelösung, die nicht mehr als 0,05 Millimole Kupfer enthalten soll, mit 1 ml $NH_4NO_3$—$NH_4OH$-Puffer (man mischt gleiche Volumen der jeweils 0,5 m Reagenslösungen) und einer ausreichenden Menge Murexid versetzt, gegebenenfalls durch weitere Zugabe von Ammoniak auf $p_H$ ~9,5 gebracht und mit 0,01 m Triäthylentetraminsalzlösung titriert, bis der Indicator nach Rosa umschlägt. Die *Zinkbestimmung* wird in gleicher Weise, jedoch unter Verwendung von *Zincon* als Indicator, durchgeführt. Hierbei wird der Titrationsendpunkt durch einen Farbwechsel nach Gelb angezeigt. Bei der *Bestimmung von Quecksilber und Cadmium* wird der Titrationsendpunkt mit Hilfe des Zink-Zincon-Systems ermittelt. Man versetzt ein wenig Zinksalzlösung mit 1 ml Pufferlösung, verdünnt mit Wasser auf 50 ml, stellt durch weitere Zugabe von Ammoniak auf $p_H$ ~9,5 ein (die Quecksilbertitration wird bei $p_H$ 7,5—8 in triäthanolamingepuffertem Reaktionsmedium durchgeführt), gibt ein paar Tropfen frisch bereitete alkalische Zinconlösung zu und titriert mit eingestellter Triäthylentetraminsalzlösung bis zum Farbumschlag des Indicators nach Gelb. Anschließend gibt man die zu untersuchende Cadmium- oder Quecksilbersalzlösung zu (dabei wird das Zink aus der komplexen Aminverbindung vom Cadmium bzw. Quecksilber verdrängt und der Indicator schlägt wieder nach Blau um) und titriert erneut bis zum Farbumschlag des Indicators nach Gelb. 1 ml 0,01 m Triäthylentetraminsalzlösung entspricht 0,635 mg Cu bzw. 0,654 mg Zn bzw. 1,124 mg Cd bzw. 2,006 mg Hg.

[1] Chemist-Analyst **46**, 59—62 (1957). Univ. Chapel Hill, North Carolina (USA). K. MACHNER

**Für die Wasserbestimmung nach dem Karl-Fischer-Verfahren** beschreibt J. Kováč[1] eine automatische Titrationsapparatur, die einfacher ist als die für den gleichen Zweck von H. A. Frediani[2] entwickelte Vorrichtung. Ebenso wie dort wird nach dem Dead stop-Prinzip bei einer angelegten Spannung von etwa 400 mV titriert. In den Stromkreis ist ein empfindliches Relais eingeschaltet, das im Äquivalenzpunkt mittels eines Hilfsrelais den Stromkreis eines Solenoids betätigt, dessen Elektromagnet einen Kautschukschlauch zusammendrückt und damit den weiteren Zufluß der Maßflüssigkeit augenblicklich beendet. Gleichzeitig ertönt ein Glockenzeichen. Das Original enthält eine Schaltskizze und eine ausführliche Beschreibung der Apparatur und ihrer Arbeitsweise.

[1] Chem. Zvesti **11**, 432—434 (1957) [Slowakisch]. Forsch. Inst. agrochem. Technol., Bratislava-Predmestí (ČSR). — [2] Analyt. Chemistry **24**, 1126 (1952); vgl. diese Z. **141**, 142 (1954). A. Kurtenacker

**Eine Torsionswaage für das chemische Laboratorium** beschreiben Z. Szabó und D. Király[1] und geben die Abbildung einer vielseitig anwendbaren Torsionswaage für das chemische Laboratorium in Ergänzung ihrer früheren Mitteilung[2]. Die Eignung dieser Waage zu den schon angegebenen Möglichkeiten wird mit Versuchsergebnissen bestätigt.

[1] Magyar Kémiai Folyóirat **63**, 158—165 (1957) [Ungarisch]. (Mit dtsch. Zus.-fass.) Univ., Szeged. (Ungarn). — [2] Magyar Kémiai Folyóirat **62**, 175—176 (1956); vgl. diese Z. **156**, 295 (1957). J. Plank

**Einen Papierstreifen-Halter für Absorptionsspektroskopie** zum Aufnehmen von direkten Absorptionsspektren bei Papierchromatogrammen haben R. M. Horowitz und L. F. Atkinson[1] konstruiert. Der Halter ist zur Routinearbeit im Beckman-Spektrophotometer DU gedacht, besteht aus Leichtmetall und kann mit Hilfe eines Scharnieres auseinandergeklappt werden. (Abbildung im Original.) Die 4 Öffnungen sind genau so groß wie beim entsprechenden Küvettenhalter. Je 1 Blind- und 3 Proben-Papierstreifen von $1 \times 2{,}5$ cm werden jeweils präzis vor jede Öffnung gelegt, der Halter wird zusammengeklappt, verriegelt, die Aufnahme des Spektrums wird wie gebräuchlich vorgenommen. Anschließend können die so ausgewerteten Flecken mit den entsprechenden Reagentien besprüht werden, worauf man erneut die Absorptionsspektren aufnimmt.

[1] Analyt. Chemistry **29**, 1385 (1957). U. S. Departm. Agricult., Pasadena, Calif. (USA). H. Pohl

**Eine verbesserte Ausführung der „Trockenpistole"** beschreibt G. F. Smith[1]. Während die Beheizung wie üblich mit organischen Lösungsmitteln oder Wasser als Kochflüssigkeit vorgenommen wird, ist die Trockenkammer beiderseitig mit einem Hahn verschlossen, so daß außer Vakuumtrocknungen auch Gasreaktionen möglich sind, da man durch die Trockenkammer Luft und andere Gase leiten kann. Statt des häufig angewandten Phosphorpentoxyds wird Magnesiumperchlorat als Trocknungsmittel vorgeschlagen, da es bei Temperaturen von 160—170° C äußerst wirksam ist, während die Wasserabsorption des Phosphorpentoxyds bei erhöhter Temperatur durch Krustenbildung an der Oberfläche merklich vermindert wird. Da Ammoniak ebenso quantitativ an Magnesiumperchlorat gebunden wird, lassen sich z. B. Dissoziationsuntersuchungen an Aminen bei verschiedenen Temperaturen und Drücken vornehmen. Die Verwendung der neuen Trockenkammer wird zum

Studium der Ammoniakatbildung aus Metallsalzen und $NH_3$-Gas und ähnlichen Vorgängen vorgeschlagen. — Ausführlichere Einzelheiten sind dem Original zu entnehmen.

[1] Anal. chim. Acta (Amsterdam) **17**, 192—194 (1957). Univ. Urbana, Ill. (USA). H. Zimmer

**Einen verbesserten Aufnahmeapparat und eine verbesserte Verschlußkappe für Destillationskolonnen** beschreibt N. C. Krouskop[1]. Im Gegensatz zu bisher üblichen Apparaten bei Laborkolonnen sind alle Teile aus V2A-Stahl gearbeitet und so ineinandergepaßt, daß kein Schmierfett verwendet werden muß. Das ist besonders bei Petroleumdestillationen von Wichtigkeit, da sonst Verunreinigungen des Destillates durch das Schmierfett auftreten können. Die beiden Apparate sind im Original in allen Einzelheiten genau beschrieben und mit allen Maßen versehen abgebildet.

[1] Analyt. Chemistry **29**, 986—987 (1957). Carnegie Inst. Technol., Pittsburgh, Pa. (USA). Klaus Brodersen

**Eine leistungsfähige Destillationsapparatur** für das Laboratorium beschreiben C. B. Kincannon und M. O. Baker[1]. Die Destillation kann bei den Drucken 730, 180, 80 und 20 mm Hg und zwischen den Temperaturen 50—450° F (~ 10—220° C) vorgenommen werden. Die Konstanthaltung von Druck und Temperatur erfolgt weitgehend automatisch. Die vollständige Verdampfung einer Fraktion wird durch ein Signal angezeigt. Die Apparatur wurde für die Destillation des Erdöls entwickelt, um in bequemer und exakter Weise die einzelnen Bestandteile ermitteln zu können (10 Abbildungen im Original).

[1] Analyt. Chemistry **29**, 1189—1193 (1957). Shell Oil Co., Houston, Tex. (USA). G. Denk

**Mikroelektrolysator.** A. Solé[1] beschreibt eine Vorrichtung, die es gestattet, Elektrolysen unter dem Mikroskop auszuführen. Auf diese Weise wurde das kathodische Wachsen von Metallbäumen bei der Elektrolyse verschiedener Schwermetallsalzlösungen (wie Ag, Cu, Pb, Zn, Sn, Fe und Cd in Form von Nitrat, Sulfat und Chlorid) verfolgt und der Einfluß von Konzentration und Zusätzen auf das Aussehen der erhaltenen charakteristischen Formen untersucht (Mikroaufnahmen im Original). Der in Abb. 1 wiedergegebene Mikroelektrolysator besteht aus einem Stück Rohr aus Jenaer Glas (Durchm.: 40 mm; Höhe etwa 30 mm), in das man links und rechts zwei rechtwinklig gebogene, 0,4 mm starke Platindrähte *P* einführt, die obere Rohröffnung so zuschmilzt, daß der Abstand der Pt-Drähte 25 mm beträgt. Die entstandene Fläche samt Elektroden sowie den unteren offenen Teil schleift man möglichst plan. Man setzt auf eine Glasplatte auf, bringt einen Tropfen Elektrolytlösung zwischen die Elektroden *E*, bedeckt möglichst luftblasenfrei mit einem Deckglas *D* (32×24 mm) und elektrolysiert mit 12 V (Stromstärke je nach Konzentration: 0,1—1,5 mA). — Auch für Beobachtungen im Dunkelfeld wurde eine Vorrichtung entwickelt.

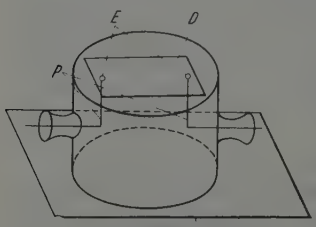


Abb. 1. Mikroelektrolysator nach Solé

[1] Österr. Chemiker-Ztg. **58**, 155—159 (1957). Karolinen-Kinderspital, Wien. Nelly Konopik

## III. Analyse organischer Stoffe

### 1. Elementaranalyse

**Eine Filtrationsapparatur für die organische Analyse** wird von A. N. Fletcher[1] beschrieben. Zum Filtrieren dient ein Tonzylinder mit flachem Boden, der in einem Saugstutzen stehend mit dem Vakuum verbunden ist. Oben ist er außen durch einen Gummiring und innen durch einen Pulvertrichter abgeschlossen. Infolge der großen Saugoberfläche und Sauggeschwindigkeit ist eine Filtration schwer filtrierbarer organischer Niederschläge möglich. Die Gewichtsabnahme des Zylinders nach 30 min Glühen auf 725° C beträgt höchstens 0,5 mg.

[1] Analyt. Chemistry **29**, 1387—1388 (1957). U. S. Naval Ordnance Test Station, China Lake, Calif. (USA). Hildegard Pluskal

**Die Abtrennung von Kohlenstoff als Bariumcarbonat bei Untersuchungen an Verbindungen, die $^{14}C$ enthalten,** beschreibt L. H. Adcock[1]. Die Substanz wird nach D. D. van Slyke[2] mit Chromsäure oxydiert; das dabei gebildete Kohlendioxyd wird in Natronlauge aufgefangen, als Bariumcarbonat gefällt und gewogen. Das Verfahren wird in einer Apparatur durchgeführt, welche die Aufnahme von $CO_2$ aus der Luft unmöglich macht. Die im Prinzip bekannte einfache Anordnung wird eingehend beschrieben (4 Abb. im Original). Mit einem Zusatzgerät kann auch der $CO_2$-Gehalt der Atemluft erfaßt werden. — *Ausführung.* Zur Einwaage mit höchstens 24 mg Kohlenstoff gibt man 3 g $KJO_3$, setzt die Apparatur unter ein gelindes Vakuum und läßt 30 ml der Oxydationslösung (s. unten) zutropfen. Dann erhitzt man 5 min, saugt 10 min Luft hindurch, wodurch das Kohlendioxyd in das Absorptionsgefäß, welches mit 200 ml 1 n Natronlauge, die im Liter 800 mg Hydrazoniumchlorid enthält, gespült wird. Dazu fügt man 20 ml Bariumchloridlösung (27 g/l), saugt den Niederschlag ab, wäscht mit Wasser und trocknet bei 110° C bis zur Gewichtskonstanz. — Zur Darstellung der *oxydierenden Lösung* mischt man 120 g $CrO_3$, 330 ml 85%ige Phosphorsäure und 90 ml konz. Schwefelsäure, läßt langsam 670 ml rauchende Schwefelsäure mit 20% freiem $SO_3$ zufließen und erhitzt auf 140° C.

[1] Analyst **82**, 449—452 (1957). Howards Ltd., Ilford, Essex (England). — [2] Analyt. Chemistry **26**, 1706 (1954); vgl. diese Z. **148**, 284 (1955/56). G. Denk

**Zur raschen Bestimmung von Kohlenstoff-14 in organischem Material** empfehlen J. Horáček und D. Grünberger[1] die Verbrennung der Probe nach der Methode von J. Körbl[2] mit dem Zersetzungsprodukt von Silberpermanganat als Katalysator und Überführen des entstandenen Kohlendioxyds in Bariumcarbonat zwecks Messung der Radioaktivität. — *Ausführung.* Das etwa 30 cm lange Verbrennungsrohr aus Supremaxglas von 10 mm Innendurchmesser enthält zwischen Asbestpropfen die 3—4 cm lange Katalysatorschicht und dahinter ein 5 cm lange Schicht von Mangandioxyd auf Silicagel zur Absorption der Stickoxyde. Zur wirksamen $CO_2$-Absorption dient ein Absorptionsrohr mit Spiraleinsatz, an dem unten ein Hahn zum Ablassen der Lauge und oben ein Hahntrichter zur Aufnahme von Spülwasser angebracht ist (Abb. im Original). Die Verbrennung erfolgt im Sauerstoffstrom von 10—12 ml/min in üblicher Weise innerhalb von 10 min, worauf 15—20 min unter Erhitzen mit dem Sauerstoff durchgespült wird. In dem Verbrennungsrohr hinterbleibt nach dieser Zeit keine Restaktivität, die zur Verunreinigung folgender Proben Anlaß geben könnte. Das Absorptionsrohr wird mit 10 ml 0,25 n Natronlauge (carbonatfrei) von genau bekanntem Titer beschickt. Nach der Verbrennung wird mit 0,1 n Salzsäure unter Verwendung des Mischindicators nach S. G. Simpson[3]

(10 mg Kresolrot + 60 mg Thymolblau + 2 Tr. 1,0 n Natronlauge in 70 ml Wasser) bis zur Gelbfärbung zurücktitriert. Das Titrationsergebnis dient zur Berechnung des Gesamtkohlenstoffgehaltes der Probe. Zur Messung der Radioaktivität versetzt man die anstitrierte Lösung mit 2 ml 1,0 n Natronlauge und fällt bei 45—55° C mit 5 ml 0,5 n $BaCl_2$ in 0,4 n $NH_4Cl$-Lösung. Der Niederschlag wird in der Vorrichtung von B. Bloom[4] filtriert, bei 120° C getrocknet und mit dem Geiger-Zähler gemessen. Für die Selbstabsorption ist eine Korrektur anzubringen, die man in bekannter Art ermittelt.

[1] Chem. Listy **51**, 1944—1946 (1957) [Tschechisch]. Chem. Inst. Akad. Wiss. Prag (ČSR). — [2] Vgl. u. a. diese Z. **150**, 299 (1956); **153**, 282—283 (1956); **157**, 34 (1957); **158**, 222 (1957). — [3] Ind. Engng. Chem. **16**, 709 (1924); vgl. diese Z. **78**, 67 (1929). — [4] Analyt. Chemistry **28**, 1638 (1956); vgl. diese Z. **157**, 211 (1957).

A. Kurtenacker

**Zum Mikronachweis von Kohlenstoff und Stickstoff** haben J. B. Niederl und J. A. Sozzi[1] die Reaktion von O. Mendius[2] auf das von ihnen modifizierte Lassaignesche Schmelzverfahren[3] angewendet. Man schmelzt die zu untersuchende Substanz mit metallischem Natrium, setzt das entstandene Cyanid durch Reduktion zu Methylamin um, welches z. B. durch Umsetzung mit Chloroform und Natronlauge als Methylisonitril identifiziert werden kann. — *Kohlenstoffnachweis.* Man erwärmt in einem starkwandigen Reagensglas 5 mg metallisches Natrium, 1 mg Ammoniumsulfat und 1 mg der Probe bis zur Schmelze, versetzt nach dem Abkühlen vorsichtig mit einigen Tropfen Wasser zur Vernichtung des überschüssigen Natriums, bringt die wäßrige Lösung auf ein Uhrglas, macht wenn nötig mit 30%iger Natronlauge alkalisch, dampft auf dem Wasserbad zur Trockne ein und wiederholt die Prozedur, wenn der Rückstand noch nach Ammoniak riechen sollte. Den trockenen Rückstand reduziert man mit 20—30 mg Zinkstaub und 10%iger Salzsäure und dampft wiederum ein. Den neuen Rückstand vermischt man mit der gleichen Menge von vorher erhitztem Calciumoxyd, bringt die Mischung auf dem Boden einer Reaktionscapillare (Schmelzpunktsröhrchen), schiebt etwas Glaswolle darüber in die Capillare und bringt rotes Lackmuspapier in die Öffnung der Capillare. Durch vorsichtiges Erhitzen kann dann das Methylamin ausgetrieben werden und an einer Blaufärbung des Lackmuspapieres erkannt werden. Zum Nachweis des Methylamins nach dem *Isonitriltest* versetzt man den reduzierten, trockenen Rückstand in einem kleinen Reagensglas mit je einem Tropfen Chloroform und 30%iger Natronlauge und kann nach 10 min Stehenlassen bei Zimmertemperatur den penetranten, charakteristischen Isonitrilgeruch wahrnehmen, wenn die Probe kohlenstoffhaltig war. — *Stickstoffnachweis.* Man verfährt wie beim Kohlenstoffnachweis, verwendet jedoch an Stelle des Ammoniumsulfates Zucker oder eine andere leicht verbrennbare organische Substanz, die stickstofffrei sein muß.

[1] Mikrochim. Acta (Wien) **1957**, 496—500. Univ. New York u. Univ. Buenos Aires. — [2] Liebigs Ann. Chem. **121**, 139 (1862). — [3] Sozzi, J. A., u. J. B. Niederl: Mikrochim. Acta (Wien) **1956**, 1512; vgl. diese Z. **155**, 286 (1957).

Klaus Brodersen

**Stickstoffbestimmung.** S. P. Vango[1] beschreibt eine Modifikation des von E. B. Hershberg und L. Southworth[2] angegebenen Nadelventils für die Dumas-Mikrobestimmung von Stickstoff. Die abgeänderte Form ist im Original abgebildet.

[1] Chemist Analyst **46**, 72 (1957). Inst. Technol., Pasadena, Calif. (USA). — [2] Ind. Engng. Chem., anal. Edit. **11**, 404 (1939).

A. Kurtenacker

W. J. KIRSTEN[1] beschreibt ein Verfahren zur Mikrobestimmung von Stickstoff nach DUMAS durch Verbrennung im Kohlensäurestrom bei 1150° C an Nickeloxyd. Das Verfahren ist aus der Methode von W. J. KIRSTEN und B. W. GRUNBAUM[2] entwickelt worden. Der in Schweden bei der Fa. Nicroma, Stockholm, käufliche Apparat ist in der Publikation abgebildet und genau beschrieben. Im Routinebetrieb soll eine vollständige Stickstoffbestimmung einschließlich Wägungen und Rechnungen 15 min Zeit erfordern. Wie bei der Halbmikromethode[2] wird das Rückflußprinzip[3] verwendet.

[1] Analyt. Chemistry **29**, 1084—1089 (1957). Univ. Uppsala (Schweden). — [2] Mikrochem. verein. Mikrochim. Acta **40**, 121 (1952); Analyt. Chemistry **27**, 1806 (1955); vgl. diese Z. **153**, 286 (1956). — [3] GYSEL, H.: Helv. chim. Acta **22**, 1088 (1939). KLAUS BRODERSEN

**Sauerstoff.** R. FORT[1] gibt an Hand der Literatur (150 Literaturzitate) eine ausführliche Übersicht über die Methoden der Sauerstoffbestimmung in organischen Substanzen. Anschließend berichtet Verf. über die meist guten Erfahrungen, die man in verschiedenen Pariser mikroanalytischen Laboratorien mit der jodometrischen Methode von UNTERZAUCHER, dem gravimetrischen Verfahren von W. ZIMMERMANN[2] und der gravimetrischen Methode von I. J. OITA und H. S. CONWAY[3] gemacht hat. (Die Verfahren werden in einzelnen Laboratorien in etwas abgeänderten Formen angewendet.) Mit dem empirischen Charakter der Bestimmungsverfahren hängt es zusammen, daß trotz aller Übung manchmal unerklärliche Fehlergebnisse auftreten, die nach Meinung des Verfassers ein weiteres Studium, insbesondere durch Zusammenarbeit verschiedener Laboratorien wünschenswert erscheinen lassen.

[1] Chim. analytique **39**, 319—328; 366—374 (1957). Conservatoire National des Arts et Métiers, Paris. — [2] Diese Z. **118**, 258 (1939). — [3] Analyt. Chemistry **26**, 600 (1954); vgl. diese Z. **145**, 356 (1955). A. KURTENACKER

**Zur Bestimmung sehr geringer Mengen von Schwefel und Chlor in organischen Substanzen** durch Verbrennung ergänzte R. WICKBOLD[1] seine schon früher entwickelte Apparatur zur Chlorbestimmung[2] durch einen neuen Brenner, der die flüssige Substanz ansaugt und dabei zerstäubt. Der „Saugbrenner" (Abb. 1) besteht aus vier konzentrischen Röhren, durch die Sauerstoff, Wasserstoff und die Substanz zugeführt werden. Mit Hilfe mehrerer parallel geschalteter Wasserstrahlpumpen werden während der Verbrennung etwa 1000 l $O_2$/Std hindurchgesaugt. Die Vorlage wird mit 50 ml Wasser und 0,5 ml Perhydrol beschickt. Enthält die Substanz mehr als 1% Cl, so werden noch 10 ml 1 n Natronlauge zugegeben. Das Volumen der Vorlage beträgt etwa 500 ml. — Die Flamme läßt man zunächst 1—2 cm lang brennen und vergrößert sie allmählich so, daß sie durch das ganze Flammenrohr hindurchbrennt. 100 ml Benzol können in 20 min verbrannt werden, sauerstoffhaltige Substanzen in noch kürzerer Zeit. Zum Schluß spült man das Gefäß, welches die Probe enthielt, mit dem Lösungsmittel aus, läßt auch dieses noch ansaugen und verbrennen und spült dann das Verbrennungsrohr mit Wasser aus. — Gasförmige Substanzen werden über ein grobporiges Filter unter Nachspülen mit Stickstoff dem Brenner zugeführt. Feste Proben werden gelöst, wobei unter Umständen der S- und Cl-Gehalt des Lösungsmittels bestimmt werden muß.— Phosphorhaltige Substanzen sollen in der Apparatur nicht verbrannt werden. — *Zur Bestimmung des Schwefels* wird das in der Absorptionslösung und im Waschwasser gebildete Sulfat durch photometrische Trübungstitration mit Bariumchlorid in methanolischer Lösung bei Gegenwart von $MgCl_2$ und $NH_4Cl$, wodurch die Trübung verstärkt wird, ermittelt. Dazu wird die Lösung unter Zusatz von etwas

NaCl eingedampft und der Rückstand mit 90%igem Methanol aufgenommen. — *Zur Bestimmung des Chlors* wird ein aliquoter Teil der Lösung (höchstens 45 ml mit nicht mehr als 200 $\mu$g Cl) in einem 50 ml-Meßkolben mit 5 ml Reagenslösung (siehe unten) versetzt, zur Marke aufgefüllt und ins Dunkle gestellt. Nach 1 Std wird die Extinktion im lichtelektrischen Colorimeter mit Schottfilter B G 12 in einer 30 mm-Küvette gemessen. Das Gerät wird vorher mit einer Blindlösung der

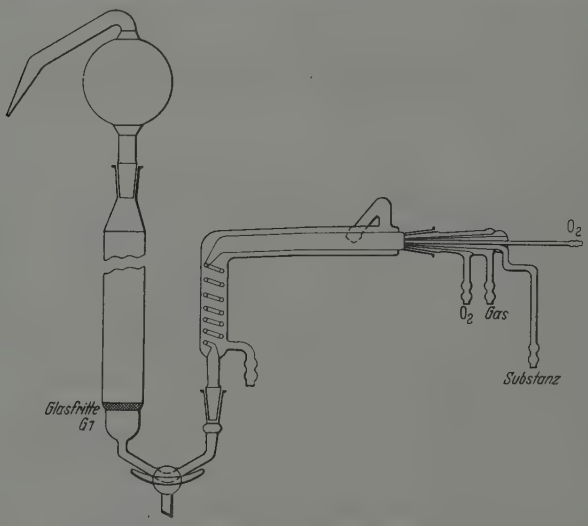



Abb. 1. Saugbrenner zur Verbrennungsapparatur nach WICKBOLD

Reagentien und einer Standardlösung mit 200 $\mu$g Cl, deren Extinktion = 0 bzw. 0,400 gesetzt wird, geeicht. — Die Genauigkeit der S-Bestimmung beträgt 2%, die der Cl-Bestimmung je nach Menge 2—10%. — *Zur Darstellung des Reagenses* löst man 850 g $NaNO_3$, 320 g $Mg(NO_3)_2 \cdot 6\,H_2O$, 315 g $Al(NO_3)_3 \cdot 9\,H_2O$ und 85 g $AgNO_3$ in 3 l Wasser, versetzt die klare, gegebenenfalls unter Zusatz von 10 g Aktivkohle filtrierte Lösung mit 1250 ml Salpetersäure (D 1,4) und verdünnt auf 5 Liter.

[1] Angew. Chem. **69**, 530—533 (1957). Chem. Werke Hüls A. G. Marl, Krs. Recklinghausen. — [2] Vgl. diese Z. **142**, 134 (1954), G. DENK

## IV. Spezielle analytische Methoden

### 2. Analyse von Materialien der Industrie, des Handels und der Landwirtschaft

**Atmosphärische Luft.** *Die Quecksilberbestimmung in der Luft* durch Absorption des Quecksilbers in saurer Kaliumpermanganatlösung nach N. S. KUZIATINA[1] haben R. G. DREW und E. KING[2] modifiziert. Vor der Extraktionstitration des Quecksilbers mit Dithizon als Indicator muß das Permanganat entfernt werden, weil es sonst den Indicator oxydiert. Als Reduktionsmittel schlagen die Verff. Wasserstoffperoxyd vor. — *Ausführung.* Man wäscht den Inhalt der Waschflasche (20 ml

0,05 n Permanganatlösung in 5%iger Schwefelsäure) mit dest. Wasser in ein Becherglas, spült das Auffanggefäß mit 10 ml 20%iger Wasserstoffperoxydlösung, die in dunklen Flaschen bei 4° C aufbewahrt worden ist, und dest. Wasser nach und versetzt alles mit einigen Millilitern 50%iger Schwefelsäure. Nach vollständiger Reduktion des Permanganats füllt man auf 250 ml auf, bringt den $p_H$-Wert mit derselben Schwefelsäure auf 1 oder weniger, schüttelt in einem Scheidetrichter mit 5 ml Chloroform, entfernt die Chloroformschicht und schüttelt so lange mit abgemessenen Volumina einer eingestellten Dithizonlösung in Chloroform (1 ml einer Lösung von 0,05 g Dithizon in Chloroform verdünnt man mit Chloroform auf 100 ml) durch, bis die Chloroformschicht nicht mehr orangerot wird, sondern graugrün bleibt. Die Eichkurve wird in gleicher Weise mit Standard-Quecksilberchloridlösung aufgestellt. — Die Anwendung dieser Methode bei Anwesenheit von störenden Elementen und Oxyden wird ausführlich beschrieben.

[1] Zavodskaja Laborat. **8**, 174 (1939). — [2] Analyst **82**, 461—467 (1957). M. R. C. Labs. Holly Hill, Hampstead, London (England). KLAUS BRODERSEN

*Zur Bestimmung von Spuren von elementarem Fluor in der Luft* ist von JE. A. PEREGUD und B. S. BOJKINA[1] ein Schnellverfahren (Rotfärbung von Fluorescein) und ein colorimetrisches Verfahren (Entfärbung von Methylrot) entwickelt worden. — *Ausführung. 1. Schnellverfahren.* Silicagel (mit 6 n Salzsäure behandelt, gewaschen und bei 750° C geglüht) wird mit folgender Fluoresceinlösung getränkt: 30 g KBr + 1 g $K_2CO_3$ in 100 ml Wasser werden mit 0,1 g Fluorescein in 1 ml 10%iger KOH-Lösung versetzt. Die Lösung wird im Verhältnis 1:5 verdünnt und das Silicagel mit 1,2 ml je Gramm Gel getränkt und getrocknet. Die Luftprobe wird durch die mit Silicagel gefüllten Indicatorröhrchen (2,5 × 90 mm) mit einer Geschwindigkeit von 1 l/20 min durchgeleitet und die Länge der gebildeten Rotschicht in Millimeter abgemessen. Die Empfindlichkeit beträgt 0,34 $\mu$g F/l. — *2. Colorimetrisches Verfahren.* Man löst 0,005 g Methylrot in 20 ml Alkohol, setzt 50 ml 5%ige Schwefelsäure und 0,5 g KBr (Beschleuniger) hinzu und verdünnt auf 1 l. Man leitet nun die zu prüfende Luft durch 2 Mikroabsorptionsgefäße nach POLEŽAJEV (mit je 2 ml der Methylrotlösung) und vergleicht die Restfärbung mit einer Standardreihe (Chloramin T-Lösung, jodometrisch auf 0,0—4,2 $\mu$g Cl eingestellt). Als Empfindlichkeit des Verfahrens werden 0,35 $\mu$g Fluor/2 ml Methylrotlösung bei einer Durchleitungsgeschwindigkeit von 10 l/Std angegeben.

[1] Ž. anal. Chim. **12**, 513—515 (1957) [Russisch]. (Mit engl. Zus.fass.) Forsch.-Inst. Arbeitshyg. Berufserkrank., Leningrad. A. v. WILPERT

**Die Bestimmung kleiner Mengen von Ammoniak in Gasmischungen** wird von Y. KAUKO und S. DÖGER[1] auf $p_H$-Messungen zurückgeführt. In konz. $NH_4Cl$-Lösungen zeigt sich für $p_{NH_3} < 10^{-3}$ Atm eine starke Abhängigkeit des $p_H$-Wertes vom $NH_3$-Partialdruck, während der $[NH_3]$-Gehalt der Lösung nur wenig abhängig ist. Diese Abhängigkeit ist gegeben durch die Beziehung $\log p_{NH_3} = p_H + \log C'$. Die Konstante $C'$ kann für konstante $NH_4Cl$-Konzentrationen mit Hilfe bekannter Gasmischungen bestimmt werden. Für 1 m $NH_4Cl$-Lösungen ist $\log C'$ (25° C) = —11,3 ± 0,1 und $\log C'$ (40° C) = —10,53 ± 0,08. Die $p_H$-Messung wird durch die Kette Glaselektrode/1 m $NH_4Cl$, $NH_3(g)H^+$/Bezugselektrode durchgeführt. Die Meßgenauigkeit ist gut. — *Arbeitsweise.* Die Versuchsanordnung ist im Original skizziert. Man leitet 1 m $NH_4Cl$-Lösung mit einer Geschwindigkeit von 0,6 ml/Std und das Gas mit einer Geschwindigkeit von 25 ml/min durch eine Capillare von 1 m Länge und 0,3 mm Durchmesser in die Elektrode. Nach 20 min wird der Zustrom an Flüssigkeit eingestellt. Die im Elektrodengefäß gesammelte Flüssigkeit (0,2—0,6 ml)

sättigt man mit dem Gas nach und bestimmt den $p_H$-Wert mit einem empfindlichen elektrischen $p_H$-Meter. Zur Beschleunigung stellt man vorher in der $NH_4Cl$-Lösung durch hindurchgeleitete Luft einen $p_H$-Wert von 6 ein. Dann nimmt die Bestimmung bei 25° C nur etwa 30 min in Anspruch.

[1] Acta chem. scand. (Kopenhagen) **11**, 804—810 (1957). Univ. Ankara (Türkei). HILDEGARD PLUSKAL

**Erdgas, Grubengas.** J. TÓTH und L. GRÁF[1] berichten über die *Bestimmung des Helium- und Wasserstoffgehaltes in Erdgas mittels Gaschromatographie.* Die Verff. benutzen im wesentlichen das Verfahren von J. JANÁK und K. TESAŘÍK[2]. Der aus Gasbürette, Adsorptionsröhren, Interferometer (oder Katarometer), Gasbürette, Azotometer und Adsorptionsröhren bestehende Apparat wird durch Überbrückung der die Gasprobe enthaltenden Bürette und erste Adsorptionsröhre bis zum Azotometer mit reinem, trockenem Kohlendioxyd ausgespült. Von der Gasprobe werden — je nach dem Kohlenwasserstoffgehalt — in der auf —70 bis —60° C gekühlten ersten Adsorptionsröhre 700—200 ml adsorbiert, dann nach Umstellen der Hähne mit Kohlendioxyd eluiert, durch das Interferometer geleitet, die Zusammensetzung bestimmt und in der zweiten Bürette die Gasmenge gemessen. Enthält die Gasprobe weniger als 25% Stickstoff, trennt sich Helium von diesem bei der Elution vollkommen und aus Fläche und Spitzenhöhe des Chromatogrammes ist die quantitative Auswertung ausführbar. Zur nächsten Analyse werden die Adsorptionsröhren durch frisch gefüllte ersetzt. Die Chromatogramme sind im Intervall von 0,5—0,8 ml/sec von der Strömungsgeschwindigkeit unabhängig und zeigen die Konzentration von 1—0,001% in einigen Minuten an. Wenn die Gasprobe mehr als 25% Stickstoff oder weniger als 0,005% Helium enthält, ist eine abgeänderte Arbeitsweise anzuwenden, die im Original genau beschrieben ist.

[1] Magyar Kémiai Folyóirat **63**, 216—221 (1957) [Ungarisch]. (Mit dtsch. Zus.-fass.) Erdölbergbautrust Nagykanizsa (Ungarn). — [2] Chem. Listy **48**, 1051 (1954); vgl. diese Z. **145**, 30 (1955). J. PLANK

*Verunreinigte Wetterproberohre als Fehlerquelle bei der Untersuchung von Grubenwettern.* W. SCHUHKNECHT und H. SCHINKEL[1] konnten den bei verunreinigten Wetterproberöhren bisweilen auftretenden, von Kohlendioxydbildung begleiteten Methanschwund[2] als Folge einer bakteriellen Infektion der Proberöhren erklären. Die Verff. ermittelten in systematischen Versuchsreihen die Auswirkung der Infektion in Abhängigkeit von der Vorbehandlung der Röhren (Lagerung bzw. Sterilisation) bzw. dem Sauerstoffgehalt der Wetterproben. Interessanterweise wird nicht nur Methan, sondern auch Kohlenoxyd in infizierten Wetterproberöhren zu Kohlendioxyd oxydiert.

[1] Glückauf **93**, 1172—1173 (1957) Neunkirchen (Saar). — [2] MICHAELIS, P.: Glückauf **85**, 251 (1949). W. SCHUHKNECHT

W. SCHUHKNECHT, W. STETZER und H. SCHINKEL[1] prüften die *Einsatzmöglichkeit der neuen Zeiss-Grubengas-Interferometer mit den Meßbereichen 0—10 und 0—100% Methan bei der Überwachung von Grubenwettern bzw. Grubengasabsaugung.* Die Verff. stellten fest, daß die genannten Geräte leicht zu handhaben sind und genaue, gut reproduzierbare Maßzahlen für den Unterschied der Brechkraft von untersuchter Gasprobe und atmosphärischer Luft liefern. Die interferometrische Bestimmung des geringen Methangehalts von Grubenwettern ergibt jedoch nur unter der Voraussetzung, daß die Zusammensetzung des Restgases der von atmosphärischer Luft entspricht, d. h. beim Arbeiten in gut bewetterten Teilen des Grubenbaus richtige Werte. Die Verff. betonen aber, daß die Anzeige der

Interferometer — bei Berücksichtigung von Meßtemperatur und Barometerstand — stets *über* dem wahren Methangehalt liegt; eine etwa bestehende Gefahr kann also nicht durch Schwankungen der Restgaszusammensetzung verschleiert werden.

Bei Anwendung des Interferometers mit Meßbereich 0—100% Methan tritt der Einfluß des Restgases zurück; ein höherer Kohlendioxydgehalt der Probe erhöht zwar infolge der bei $CO_2$-Absorption auftretenden Kontraktion den Meßwert; dieser Fehler läßt sich jedoch durch Parallelmessung von $CO_2$-haltiger und $CO_2$-freier Gasprobe ausgleichen. Von erheblicher Bedeutung ist hingegen der Gehalt hochprozentiger Grubengase an höheren Kohlenwasserstoffen, welcher durch Anwendung von Korrekturfaktoren berücksichtigt werden muß.

[1] Glückauf **93**, 1428—1431 (1957). W. SCHUHKNECHT

**Wasser, Abwasser.** *Zur Bestimmung niedriger Konzentrationen radioaktiven Caesiums in Wasser* (von $10^{-4}$ bis $10^{-8}$ Mikrocurie/ml) haben B. KAHN, D. K. SMITH und C. P. STRAUB[1] drei verschiedene Methoden ausgearbeitet. Das radioaktive Caesium wird zusammen mit Milligrammengen Caesiumchlorid-„carrier" entweder als Caesiumammoniumphosphomolybdat bzw. gemeinsam mit Natrium und Kalium als Kobaltinitrit gefällt oder mit Hilfe einer Austauschersäule angereichert und anschließend nach bekannten radiochemischen Verfahren[2] von radioaktiven Spaltprodukten und anderen Verunreinigungen abgetrennt und bestimmt. — *Arbeitsweisen. 1. Zur Fällung des Caesiums als Phosphomolybdat* wird 1 l der Wasserprobe mit Caesium-carrier, 50 ml Salpetersäure und 40 ml Ammoniummolybdatlösung [100 mg $(NH_4)_6Mo_7O_{24} \cdot 4H_2O$/ml] versetzt. Man erhitzt auf 50° C, gibt 0,5 ml Phosphorsäure zu, rührt etwa 10—15 min, läßt den Niederschlag mindestens 4 Std absitzen, dekantiert, zentrifugiert und wäscht den Rückstand 2mal mit je 20 ml 1 m Salpetersäure. Anschließend löst man den Rückstand in 1 ml konz. Ammoniak, versetzt mit 20 ml Wasser, neutralisiert vorsichtig mit 6 m Salpetersäure (Phenolphthalein) und versetzt in der Siedehitze mit 1 ml Essigsäure und 5 ml Bleiacetatlösung [150 mg $Pb(CH_3COO)_2 \cdot 3H_2O$/ml]. Der Bleimolybdatniederschlag wird abzentrifugiert und verworfen, die überstehende Lösung mit Ammoniak gegen Phenolphthalein neutralisiert und zur Fällung von Bleicarbonat mit 1 ml gesättigter Ammoniumcarbonatlösung versetzt. Der Niederschlag wird wieder abzentrifugiert und verworfen. Man verdampft die überstehende Lösung zur Trockne, raucht die Ammoniumsalze ab, nimmt den Rückstand mit 2 ml Wasser und 5 ml 70%iger Perchlorsäure auf und erhitzt bis einige Minuten lang dichte Perchlorsäurenebel entweichen. Nach dem Abkühlen im Eisbad gibt man 15 ml absoluten Äthylalkohol zu, zentrifugiert einige Minuten später, wäscht das Caesiumperchlorat 2mal mit je 15 ml absolutem Alkohol, filtriert in ein gewogenes Filterpapier, wäscht 3mal mit je 5 ml absolutem Alkohol, trocknet, wägt und mißt die Radioaktivität mit einem Geigerzähler. — *2. Zur Fällung des Caesiums als Kobalt(III)-nitrit* wird 1 l der Wasserprobe mit Caesium-carrier, 10 ml Essigsäure, 8 ml Kobalt(II)-chloridlösung (500 mg $CoCl_2 \cdot 6H_2O$/ml), 1 ml Kaliumchloridlösung (400 mg KCl/ml) und 80 ml Natriumnitritlösung (500 mg $NaNO_2$/ml) versetzt. Man kühlt auf 5° C, läßt den orangefarbenen Niederschlag 3 Std absitzen, gießt die überstehende klare Lösung möglichst vollständig ab, zentrifugiert und wäscht den Rückstand 3mal mit je 20 ml kalter 10%iger Essigsäure. Anschließend löst man den Rückstand unter Erwärmen in 20 ml 6 m Salzsäure, versetzt mit 1 ml 0,125 m Silicowolframsäurelösung, kühlt ab, zentrifugiert und wäscht das Caesiumsilicowolframat 3mal mit je 20 ml 6 m Salzsäure. Der Niederschlag wird unter Erwärmen in 2 ml 6 m Natronlauge und 5 ml Wasser gelöst. Man versetzt die Lösung mit 10 mg Eisen(III)-nitrat [es fällt Eisen(III)-hydroxyd aus], zentrifugiert, verwirft den Niederschlag, erhitzt die Lösung mit 20 ml 70%iger Perchlorsäure, zentrifugiert,

verwirft den Niederschlag (Wolframsäure und Kieselsäure), erhitzt die überstehende Lösung in einem Erlenmeyer-Kolben bis zum Auftreten dichter Perchlorsäuredämpfe und verfährt weiter wie unter *1.* beschrieben. — *3. Zur Anreicherung des Caesiums nach dem Ionenaustauschverfahren* wird 1 l der Wasserprobe mit Caesiumcarrier versetzt und mit einer Durchlaufgeschwindigkeit von 5 ml/min durch eine Säule (innerer ⌀ 10 mm) filtriert, die mit 5,00 g Dowex-50 (50—100 mesh, 90% Feuchtigkeit, H-Form) beschickt ist. (Das Harz wird in die Säule eingeschlämmt und erst mit 20 ml 1 m Salzsäure, danach mit 100 ml dest. Wasser gewaschen.) Man eluiert langsam mit 20 ml 6 m Salzsäure, gibt zum Eluat 1 ml 0,125 m Silicowolframsäure, um Caesiumsilicowolframat auszufällen, und verfährt weiter wie unter *2.* beschrieben. — Beleganalysen, die mit Hilfe von radioaktivem Caesium-137 durchgeführt worden sind, zeigen gute Übereinstimmung mit den erwarteten Werten (Abweichung im Durchschnitt etwa $\pm 2\%$).

[1] Analyt. Chemistry **29**, 1210—1213 (1957). Oak Ridge Nat. Lab., Union Carbide Nuclear Co., Oak Ridge, Tenn. (USA). — [2] Coryell, C. D., und N. Sugarman, eds.: Radiochemical Studies: The Fission Products, S. 1642, McGraw-Hill, New York 1951. K. Machner

*Die Methoden zur Stickstoffbestimmung in Abwässern* finden sich in einer Zusammenstellung des *A.B.C.M.—S.A.C. Committee*[1,2]. Berücksichtigt werden die Bestimmung des *Ammoniakstickstoffs* (des freien und des als Ammonsalz gebundenen), des *Albuminstickstoffs*, des *organisch gebundenen Stickstoffs*, des nicht oxydierten *Gesamtstickstoffs*, des *Nitrit-* und des *Nitratstickstoffs*. Im einzelnen entsprechen die zusammengestellten Methoden denen der Vorschriften für die Abwasseruntersuchung, die vom Ministry of Housing in England publiziert worden sind. Die hier referierte Zusammenstellung der Stickstoffbestimmungsmethoden soll der Vereinheitlichung der Analysenmethoden in England dienen.

[1] Analyst **82**, 276—284 (1957). A.B.C.M.-S.A.C. Committee on Methods for the Analysis of Trade Effluents. — [2] Vgl. auch diese Z. **161**, 56 (1958).
Klaus Brodersen

*Zur Bestimmung des Gesamtsauerstoffverbrauches von Wässern* haben T. N. Kleinert und W. Wincor[1] die Naßverbrennungsmethode mit Jodat in 65—80%iger Schwefelsäure[2] mit Erfolg anwenden können. Der Jodatüberschuß wird nach Jodidzugabe mit Thiosulfat zurücktitriert. Im Gegensatz zur Bestimmung mit Kaliumdichromat als Oxydationsmittel werden durch die Jodatmethode alle in Frage kommenden organischen Substanzen, z. B. in sulfitablaugehaltigen Wässern die Acetate, mit erfaßt und oxydiert. — *Ausführung.* Die vorher mit einer kleinen, aber bekannten Menge Schwefelsäure versetzte Probe wird in einem 500 ml-Erlenmeyer-Kolben bis fast zur Trockne eingedampft. Man fügt aus einer Mikrobürette genau 10 ml (fallweise auch mehr) einer gesättigten Lösung von Kaliumjodat in Schwefelsäure bekannten Gehaltes (etwa 65—80%) zu und erhitzt 10 min auf dem Sandbad auf 170—180° C. Die Herstellung der Jodatlösung, die durch $^1/_2$stündiges Erhitzen bei 180° bis 200° C stabilisiert wird, ist bereits beschrieben worden[3]. Nach der nassen Verbrennung verdünnt man auf 350 ml, kocht zur Jodentfernung auf, versetzt nach dem Erkalten mit Kaliumjodid und titriert mit 0,1 n Thiosulfatlösung zurück.

[1] Österr. Chemiker-Ztg. **58**, 177—179 (1957). Zellwolle Lenzing A. G., Lenzing, Oberösterreich. — [2] Ladenburg, A.: diese Z. **5**, 142 (1866); R. Strebinger: diese Z. **58**, 97 (1919). — [3] Kleinert, T. N., und W. Wincor: Holzforschung **10**, 80 (1956).
Klaus Brodersen

*Zur Bestimmung von Phenolen und von Sulfid in industriellen Abwässern* werden in einem Bericht des *Joint A. B. C. M.—S. A. C. Committee on Methods for the Analysis of Trade Effluents*[1] geeignete bekannte Analysenverfahren ausführlich beschrieben[2]. Für die *Phenolbestimmung* versetzt man die Wasserprobe mit einigen Tropfen von gelbem Schwefelammonium und läßt zur Überführung von vorhandenem Cyanid in Rhodanid 10 min stehen. Dann fällt man das überschüssige Sulfid mit Bleicarbonat, filtriert in den Destillierkolben, fügt 10 ml 10%ige Natronlauge zu der Lösung, destilliert 20% des ursprünglichen Volumens ab (Entfernung von Aminen) und säuert anschließend mit 10 ml 25%iger Schwefelsäure an. Bei der nun folgenden Destillation sammelt man so viel Destillat als das Lösungsvolumen im Kolben betrug; dabei hält man den Inhalt des Destillierkolbens durch Zugabe von dest. Wasser auf seinem ursprünglichen Stand. Die Phenolbestimmung im Destillat erfolgt nach der Indophenol- oder der Bromierungsmethode. Bei der ersten Methode wird die zu untersuchende Lösung, die 0,1—1 mg Phenol im Liter enthalten soll, in $NaHCO_3$-Lösung mit p-Aminodimethylanilin- und Cyanoferrat(III)-lösung (als Oxydationsmittel) versetzt. Die entstandene Blaufärbung wird mit Tetrachlorkohlenstoff ausgeschüttelt und bei 600—610 m$\mu$ gemessen. Zur Durchführung der Bromierungsmethode versetzt man die 20—200 mg Phenol im Liter enthaltende Probe in einem Jodzahlkolben mit 20 ml 0,5 n Bromid-Bromatlösung und 10 ml 25%iger Schwefelsäure. Nach 1 Std wird der Bromüberschuß jodometrisch mit 0,2 n Thiosulfatlösung zurücktitriert. — Die *Sulfidbestimmung* geschieht, indem man die angesäuerte Probe im inerten Gasstrom destilliert und den entwickelten Schwefelwasserstoff in vorgelegter Zinkacetatlösung auffängt. Man oxydiert das Zinksulfid mit Jod und mißt dessen Überschuß mit Thiosulfatlösung zurück.

[1] Analyst **82**, 518—521 (1957). — [2] Vgl. diese Z. **161**, 382 (1958).

KLAUS BRODERSEN

*Zur Bestimmung von nur* 0,1 ppm *Acrylnitril in Wasser oder industriellen Abwässern* beschreiben G. W. DAUES und W. F. HAMNER[1] eine Methode, die vor einer polarographischen Bestimmung eine Anreicherung durch azeotrope Destillation mit Methanol einschließt. Acrylnitril und Methanol bilden ein azeotropes Gemisch, das bei 61,4° C siedet und 38,7% Acrylnitril enthält. — *Ausführung der Anreicherung.* Man mischt in einem 1 l-Destillationskolben 500 ml der zu untersuchenden Wasserprobe mit 5 ml konz. Schwefelsäure und 25 ml Methanol, erhitzt nach Zufügen einiger Siedesteinchen, so daß etwa 1 ml/min überdestilliert. Die ersten 12 ml Destillat sammelt man als 3 gleich große Fraktionen und destilliert insgesamt 45 $\pm$ 5 min lang. Sind Aldehyde oder Ketone zugegen, die eine anschließende polarographische Bestimmung stören, so wird vor dem Methanolzusatz ein Überschuß an 2,4-Dinitrophenylhydrazin mit der Schwefelsäure zugesetzt, 1 Std lang am Rückflußkühler gekocht, und erst dann destilliert. — *Die polarographische Bestimmung* erfolgt nach der Methode von W. L. BIRD und C. H. HALE[2] bei einem Potential von —1,95 V gegen die gesättigte Kalomelelektrode gemessen. Als Leitelektrolyt setzt man 0,1 m Tetramethylammoniumjodidlösung zu, und zwar verdünnt man die Fraktionen des Destillats je nach Konzentration auf das 10- oder 100fache. Die Entfernung von Sauerstoff aus den Lösungen kann unterbleiben. — Die Methode ist für 100—1000 ppm Acrylnitril in der Probe anwendbar. Die Werte entnimmt man einer Eichkurve.

[1] Analyt. Chemistry **29**, 1035—1037 (1957). Monsanto Chem. Co., Texas City (USA). — [2] Analyt. Chemistry **24**, 586 (1952); vgl. diese Z. **137**, 439 (1952/53).

KLAUS BRODERSEN

**Zur gleichzeitigen polarographischen Bestimmung von Wismut und Antimon in Kupfer** fällt Y. YAMAZAKI[1] die beiden Elemente zusammen mit $MnO_2$ aus der

Lösung des Metalls und führt die Messung in einer 0,01%igen Gelatinelösung durch, die 1 n an Schwefelsäure und 0,1 n an Salzsäure ist. Die Stufe für $Bi^{3+}$ liegt bei etwa —0,11 V, die für $Sb^{3+}$ bei —0,23 V. Brauchbare Ergebnisse werden bei einem Gehalt von 0,005—0,02% Bi und 0,01—0,15% Sb erhalten.

[1] Jap. Analyst **6**, 422—426 (1957) [Japanisch]. (Nach engl. Zus.fass. ref.) Government Chem. Ind. Res. Inst., Tokyo (Japan). G. Denk

**Kupferlegierungen.** K. Yasuda und K. Amano[1] berichten in einer 4. Mitteilung[2] über die spektrochemische Analyse mit einem von ihnen entwickelten universellen Anregungsgerät (Universal Source Unit)[2] über die *Bestimmung verschiedener Elemente in Kupferlegierungen*. Im einzelnen wird die quantitative Bestimmung von *Al, Fe, Ni und Mn in Aluminiumbronzen* bearbeitet und besonders der Einfluß der Metallstruktur auf das Analysenergebnis untersucht. Die Proben werden in drei Gruppen eingeteilt: 1. nach dem Guß in Sand-Gußform langsam abgekühlte Proben; 2. schnell abgekühlte Proben in Metallgußform; 3. ausgeglühte Proben. Es zeigt sich, daß die rasch gekühlten oder ausgeglühten Proben mit einer Standardabweichung von 3% mit erheblich größerer Genauigkeit analysiert werden können, als langsam gekühlte Proben. Diese zeigen lokale Entmischung und grobes Korn.

[1] Jap. Analyst **6**, 290—295 (1957) [Japanisch]. (Nach engl. Zus.fass. ref.) Waseda Univ. (Japan). — [2] Frühere Mitt. vgl. diese Z. **153**, 55, 138 (1956).
J. van Calker

**Die Bestimmung von Aluminium und Kupfer in Zinkspritzgußlegierungen** durch Anionenaustausch wird von M. Kojima[1] beschrieben. Bei kupferfreien Legierungen wird die Probe in Salzsäure gelöst. Dann werden Aluminium und ein Teil des Zinks durch Ammoniak gefällt. Der Niederschlag wird in Salzsäure gelöst, und mit Hilfe von Dowex 1-X8 oder Dowex 2 werden die Chlorokomplexe des Aluminiums und Zinks aus 2 m salzsaurer Lösung getrennt[2]. Bei Anwesenheit von Kupfer ist die Trennung wegen des kleinen Verteilungskoeffizienten schwierig. Sie gelingt aber durch Zusatz von Methanol oder Äthanol. Aluminium läßt sich durch eine Lösung von 65% Äthanol/1,77 m Salzsäure von Kupfer trennen, das dann durch 2 m Salzsäure abgelöst wird. Aluminium wird komplexometrisch mit Alizarin S als Indicator und Rücktitration des ÄDTA durch Thoriumnitratlösung bestimmt. Der Fehler der komplexometrischen Aluminiumbestimmung beträgt ±2%, während die Kupferwerte mit polarographisch gefundenen gut übereinstimmen.

[1] Jap. Analyst **6**, 369—375 (1957) [Japanisch]. (Nach engl. Zus.fass. ref.) Univ. Tokyo (Japan). — [2] Kraus, K. A., und G. E. Moore: J. Amer. chem. Soc. **75**, 1460 (1953); vgl. diese Z. **145**, 34 (1955). R. Klement

**Für die spektralanalytische Bestimmung des Magnesium-, Zink-, Vanadium- und Chromgehaltes von Reinaluminium** verwenden L. Erdey, E. Gegus und E. Kocsis[1] die von ihnen eingeführte durchbohrte Elektrode[2] und blasen durch die Bohrung die zerstäubte Lösung in die Funken- bzw. Bogenstrecke. Diese Anordnung ermöglicht die Analyse von Spänen auch inhomogener Legierungen ohne Standardproben. Die Elektrode ist aus spektralreinem Graphit gefertigt und der Zerstäuber so geformt, daß ein Zurückfließen der Lösung unmöglich ist. Die besten Aufnahmen gelingen bei 6000 pF, 0,8 mH Selbstinduktion, 20 kVolt Spitzenspannung und 2,5 Amp. im Primärkreis des Transformators. Die Spaltbreite beträgt 0,02 mm, bei der Zink- und Vanadiumbestimmung zwecks Erhöhen der Empfindlichkeit 0,01 mm, die Belichtungsdauer 4—6 min. Zur Auswertung dienen

die Linien Mg 2795,53; 2790,79, Zn 3345,02, V 3102,30; 3110,71 mit der Bezugslinie Al 3050,08, für Chrom die Linien Cr 2677,16 — Al 2652,49 benutzt. Das Verfahren ist zur Bestimmung von 0,001—17,5% Mg, 0,008—2,0% Zn, 0,003—1,0% V, 0,003—2,0% Cr mit einem durchschnittlichen Fehler von 4—5% geeignet, dabei empfindlicher, schneller und einfacher als das Scheibe-Rivas-Verfahren. Da Lösungen verwendet werden, ist auch eine Anreicherung einzelner Legierungselemente, wie z. B. die des Vanadiums durch Extraktion mit Natriumdiäthyldithiocarbaminat, oder des Zinks mit Dithizon möglich, wodurch noch geringere Mengen erfaßbar werden.

[1] Acta chim. Acad. Sci. hung. (Budapest) **11**, 277—294 (1957). Univ. Budapest. — [2] Erdey, L., E. Gegus und E. Kocsis: Acta chim. Acad. Sci. hung. (Budapest) **7**, 343 (1955). J. Plank

**Trennung und Bestimmung von Spuren Bor in Silicium.** L. Ducret und P. Seguin[1] trennen das Bor nach der Methode von J. Coursier, J. Huré und R. Platzer[2] durch Extraktion als Tetraphenylarsoniumfluoroborat mit Chloroform ab und ermitteln es nach T. Philipson[3] mit Curcuminlösung. Da dabei Schwierigkeiten auftreten können, ist eine sehr eingehende *Analysenvorschrift* ausgearbeitet worden. Zu je 50 mg fein gepulvertem Silicium gibt man in 6 Polyäthylenkolben 5 Tr. 0,2%ige $CuCl_2$-Lösung, 1 ml 20 m Flußsäure, 2 ml 7,5 m $NH_4F \cdot HF$-Lösung und 1 ml 30%ige Wasserstoffperoxydlösung und erwärmt die gut verschlossenen Gefäße auf 40—50° C. Zu den Lösungen 3 und 4 gibt man je 0,5 ml, zu 5 und 6 je 1 ml einer Borsäurelösung mit 0,5 ml B/l, dann zu jedem Ansatz noch 12 ml Wasser und läßt mindestens 18 Std stehen. Zu jeder Lösung gibt man anschließend 15 ml einer etwa 0,01 m Tetraphenylarsoniumlösung in Chloroform, schüttelt $^1/_2$ Std, zentrifugiert, trennt, wäscht die organische Phase erst mit 10 ml Wasser und dann unter kräftigem Schütteln noch zweimal mit je 15 ml. Jede Lösung versetzt man mit 0,75 ml 0,1 n Natronlauge, dampft in Platinschalen zur Trockne ein, gibt 1 ml Curcuminlösung (s. unten), 1 ml Alkohol und V ml 1 m Trichloressigsäure hinzu und erhitzt auf 105—106° C. Die Probe muß nach 55 min noch flüssig, nach 60—70 min trocken sein. Die Rückstände nimmt man mit Alkohol auf, verdünnt in 20 ml-Meßkolben zur Marke und colorimetriert die Lösungen bei 540 m$\mu$ in einer 2 cm-Zelle. Das Volumen V an Trichloressigsäure wird beim Vorversuch ermittelt. — Zur *Darstellung einer geeigneten Curcuminlösung* werden 315 mg Curcumin bei 0° C in 30 ml Äthanol gelöst. Die Lösung wird nach der Filtration mit Äthanol auf 250 ml verdünnt. Mit der Lösung wird eine Probebestimmung durchgeführt. Dazu gibt man in 6 Platinschalen je 0,75 ml 0,1 n Natronlauge, dann zu 3 und 4 je 0,5 ml und zu 5 und 6 je 1 ml der Borsäurelösung mit 0,5 mg B/l und verfährt weiter wie oben beschrieben. Die Lösung soll für 1 $\mu$g Bor 1,28 $\pm$ 0,02 Einheiten der Extinktion anzeigen; andernfalls wird empfohlen, eine neue Lösung zu bereiten. Kalt und dunkel aufbewahrt, ist sie 3 bis 4 Wochen haltbar. — Mit den Reagentien wird in genau gleicher Weise ein Blindwert ermittelt.

Nach einer weiteren Mitteilung von L. Ducret[4] kann man das Bor zur Bestimmung in Silicium oder Siliciumdioxyd in das $[BF_4]^-$-Ion überführen, welches mit Methylenblau einen blauvioletten Niederschlag ergibt, der mit Dichloräthan extrahiert werden kann. In dieser Lösung wird die Konzentration an Bor colorimetrisch gemessen. Der maximale Fehler beträgt 0,005—0,01 $\mu$g B. Unter den gleichen Bedingungen werden von Dichloräthan $ClO_4^-$, $SCN^-$, $Cl_3C \cdot COO^-$ quantitativ sowie $MnO_4^-$ und $NO_3^-$ teilweise extrahiert. — *Ausführung.* In 6 Polyäthylenkolben wägt man je 100 mg fein gepulvertes Silicium oder 214 mg Kieselsäure ein. Zu den Kolben 3 und 4 gibt man je 0,5 ml einer Borsäurelösung mit 0,5 $\mu$g B/ml,

zu 5 und 6 je 1 ml dieser Lösung und entsprechend zu den 6 Proben 5, 4,5 bzw. 4 ml bidest. Wasser, so daß das Volumen überall gleich ist. Dann versetzt man jeden Kolben mit 2 ml einer Lösung aus Flußsäure und $NH_4HF_2$, die 10 n an HF und 7,5 n an Fluorid ist, ferner mit 1 ml Wasserstoffperoxyd und 1 Tr. 5%iger $CuCl_2$-Lösung. Die Kolben verschließt man, läßt 18 Std bei $20 \pm 1°$ C stehen, gibt dann in jeden 3 ml bidest. Wasser, 5 ml $10^{-2}$ m Methylenblaulösung und 15 ml Dichloräthan, welches frisch destilliert ist und wobei man die bei $83 \pm 1°$ C übergehende Fraktion auffängt. Man schüttelt 5 min, zentrifugiert oder läßt absitzen, pipettiert den wäßrigen Anteil ab, schüttelt 1 min mit 10 ml bidest. Wasser, trennt die wäßrige Phase wieder ab und mißt die Extinktion bei 645 m$\mu$. Mit den Reagentien wird unter Zusatz von 100 mg borfreiem Silicium (oder mit bekanntem Borgehalt) nach genau dem gleichen Verfahren ein Blindwert ermittelt. — Die Methode kann auch zur *Bestimmung von Bor in Wasser* dienen.

[1] Anal. chim. Acta (Amsterdam) **17**, 207—212 (1957). Centre Nat. Études Télécommunications, Issy-les-Moulineaux (Frankreich). — [2] Anal. chim. Acta (Amsterdam) **13**, 379 (1955); vgl. diese Z. **151**, 376 (1957). — [3] Lantbrukshögskolans Ann. **12**, 251 (1944/45). — [4] Anal. chim. Acta (Amsterdam) **17**, 213—219 (1957).

G. Denk

**Wismutlegierungen.** *Zur Bestimmung von Cer* modifizieren J. W. Edwards und G. W. C. Milner[1] die von T. L. Marple, E. P. Przybylowicz und D. N. Hume[2] beschriebene photocolorimetrische Oxydation von Cer(III) zu Cer(IV) mit Kaliumpermanganat in kaliumpyrophosphathaltiger Lösung bei $p_H$ 5,5—7,0. Uran stört nicht und kann aus der gleichen Auffüllung nach einer früher beschriebenen Methode[3] bestimmt werden. — *Arbeitsweise.* Eine geeignete Menge der Legierung wird in verd. Salpetersäure gelöst, auf ein kleines Volumen eingedampft, mit Wasser verdünnt, mit 3–4 ml gesätt. Schwefeldioxydlösung versetzt, bis zum Vertreiben des überschüssigen Schwefeldioxyds gekocht und nach Abkühlen mit Wasser in einem Meßkolben aufgefüllt. Ein aliquoter Teil (höchstens 20 ml) mit 200—300 mg Wismut wird in einem 250 ml-Becherglas mit 100 ml 11%iger filtrierter Kaliumpyrophosphatlösung versetzt, durch tropfenweise Zugabe von verd. Salpetersäure elektrometrisch auf $p_H$ 5,5—7,0 eingestellt und mit 0,005 m Kaliumpermanganatlösung unter Rühren photocolorimetrisch titriert (E. E. L.-Absorptiometer; Ilford-Filter Nr. 605). — Die Beleganalysen zeigen bei Cer-Gehalten von 1—5% eine mittl. Abweichung von 0,03%.

[1] Analyst **82**, 593—594 (1957). Atomic Energy Res. Establishm., Harwell (England). — [2] Analyt. Chemistry **28**, 1892 (1956); vgl. diese Z. **157**, 359 (1957). — [3] Milner, G. W. C., und J. W. Edwards: Anal. chim. Acta (Amsterdam) **16**, 109 (1957); vgl. diese Z. **158**, 54 (1957).

H. Garschagen

*Zur maßanalytischen Bestimmung von Uran in Wismutlegierungen* ändern G. W. C. Milner und G. A. Barnett[1] die früher[2] beschriebene Reduktion von Uran(VI) zu Uran(IV) im Bleireduktor sowie die anschließende cerimetrische Titration so ab, daß auch Mikrogrammengen Uran (1—500 $\mu$g) erfaßt werden können. Da Wismut und Eisen diese Bestimmung stören, wird Wismut als Bromid verflüchtigt und Uran anschließend von den restlichen Metallen auf einem Anionenaustauscher abgetrennt. Nach dieser Methode können Urangehalte von 0,005 bis 0,1% unbeeinflußt durch Anwesenheit von Zirkonium und Thorium mit einer mittl. Genauigkeit von $\pm 3$% bestimmt werden. — *Arbeitsweise.* 1 g der Legierung wird in Salpetersäure (1+1) gelöst und zur Trockne eingeengt. Nach Zugabe von 2 ml Bromierungslösung (85 Vol. Tl. Bromwasserstoffsäure, 15 Vol. Tl. Brom und

0,2 g Kaliumbromid in 100 ml) dampft man zur Trockne und erwärmt vorsichtig mit der Bunsenflamme. Die Verflüchtigung des Wismutbromids wird durch 5malige Zugabe von je 2—3 ml Bromierungslösung vervollständigt, der erkaltete Rückstand in 2—3 Tr. konz. Schwefelsäure gelöst und mit etwa 25 ml Wasser versetzt. Man stellt mit Ammoniak auf $p_H$ 2 ein, gibt einige Kristalle o-Phenanthrolin sowie 2 ml gesättigte Schwefeldioxydlösung zu, erwärmt bis zur vollständigen Reduktion des Eisens (erkenntlich an der bleibenden Rotfärbung) und gibt die erkaltete Lösung auf eine vorbereitete Mikroaustauschersäule von etwa 2 ml Inhalt, die Deacidite FF in der Chloridform (Siebfraktion 40—60 mesh) enthält, welches mit verd. Schwefelsäure nahezu chloridfrei gewaschen worden ist. Man läßt die Probelösung mit einer Geschwindigkeit von 1 Tr./5 sec durchlaufen und wäscht mit wenig verd. Schwefelsäure von $p_H$ 2 nach. Mit etwa 40 ml Salzsäure (1+9) eluiert man das Uran in einen 50 ml-Meßkolben, der anschließend zur Marke aufgefüllt wird. Einen aliquoten Teil dieser Lösung dampft man in einer sauberen kleinen Platinschale zur Trockne, verglüht aus dem Austauscher herrührende organische Substanz und erhitzt zwecks Lösen des $U_3O_8$ mit 2 Tr. konz. Schwefelsäure (D 1,84) zum Rauchen. Diese Lösung spült man mit weniger als 2 ml Salzsäure (1+9) in einen vorbereiteten Mikrobleireduktor, wäscht die Schale mit einem weiteren Milliliter Salzsäure nach und läßt ebenfalls durch den Reduktor laufen. Die ablaufende Lösung wird in einem 5 ml Gefäß aufgefangen, mit 0,04 ml 0,001 n Ferroinlösung sowie 1 Tr. 20%iger Eisen(III)-ammoniumsulfatlösung (in 5 vol-%iger Schwefelsäure) versetzt und aus einer Mikrobürette, deren Spitze in die Lösung eintaucht, unter Rühren mit 0,05 n Cer(IV)-sulfatlösung (1 ml $\cong$ 5,95 $\mu$g U) titriert. Die Schwefelsäurekonzentration soll etwa 1 n sein. Unter gleichen Bedingungen führt man einen Blindwert aus sowie eine Probereduktion mit einer Uranlösung bekannten Gehaltes (1,179 g $U_3O_8$ werden in der Hitze in 20 ml Perchlorsäure gelöst und mit 10%iger Salzsäure verdünnt. 1 $\mu$l = 1 $\mu$g U). — *Mikrobleireduktor.* Ein 10 cm langes und innen 3 mm weites Glasrohr (Inhalt etwa 0,3 ml), welches unten mittels Gummistopfens verschlossen werden kann und am oberen Ende mit einem etwa 3 ml fassenden Glastrichter in Verbindung steht, ist mit Bleigranalien (Siebfraktion 40—60 mesh) gefüllt, die mit Salzsäure (1+9) bedeckt sind. Einzelheiten sowie Technik beim Füllen des Reduktors müssen der Originalarbeit entnommen werden.

[1] Anal. chim. Acta (Amsterdam) **17**, 220—225 (1957). Atomic Energy Res. Establishm., Harwell (England). — [2] Gill, C. W., und H. E. Peterson: Analyt. Chemistry **24**, 1175 (1952); Bacon, A., und G. W. C. Milner: Atomic Energy Establishment Rep. C/R 1813 H. M. Stationary Office (1956); vgl. diese Z. **143**, 306 (1954); **158**, 54 (1957). H. Garschagen

*Die Abtrennung des Wismuts zur Bestimmung von Uran bzw. Thorium in binären Wismutlegierungen* führen G. W. C. Milner und J. W. Edwards[1] mittels Anionenaustausches durch. Nach den Erfahrungen von K. A. Kraus und F. Nelson[2] wird Wismut in schwach salzsaurer Lösung von einem stark basischen Anionenaustauscher gebunden, während Uran bzw. Thorium nicht adsorbiert werden. Bei dem von den Verff. benutzten Austauscher ist es besonders bei Vorliegen kleiner Mengen an Uran bzw. Thorium notwendig, den Durchlauf auf nassem Wege durch Oxydation von gelösten organischen Bestandteilen zu befreien. Für Thoriumgehalte, die größer sind als 1%, wird die Bestimmung mit ÄDTA und Brenzcatechinviolett[3] als Indicator ausgeführt, kleinere Mengen werden absorptiometrisch mit Thoronol[4] bestimmt. In entsprechender Weise werden größere Mengen an Uran nach Reduktion zur vierwertigen Stufe mit einem Bleireduktor titriert, während kleinere Mengen mit Thoronol ermittelt werden. — 5 g des verwendeten Anionenaustauschers Deacidite FF (lufttrocken) halten in einer 25 ml-Bürette bei

einer Durchlaufgeschwindigkeit von 2 ml/min 500 mg Wismut in 50 ml Salzsäure (1+9) zurück. Das Harz (40 mesh British Standard sieve) wird durch Schlämmen von feinen Anteilen befreit und nach der Behandlung mit Salzsäure (1:1), Wasser, kalter 10%iger Natronlauge, Wasser, m Salpetersäure, Salzsäure (1+9) und Wasser bei 40° C getrocknet. Zum Gebrauch wird es nach dem Einfüllen in eine 25 ml-Bürette mit Salzsäure (1:1) und (1:9) gewaschen. — *Vorschrift für die Trennung.* Die Lösung der Legierung in Salpetersäure wird in üblicher Weise mit Salzsäure bis zur völligen Vertreibung der Salpetersäure behandelt. Die Lösung des Rückstandes in 50 ml Salzsäure (1:9) wird auf den Austauscher gebracht und dieser nach dem Durchlaufen fünfmal mit je 10 ml derselben Salzsäure gewaschen. Durchlauf und Waschflüssigkeit werden in einem weithalsigen 250 ml-Erlenmeyer-Kolben bis auf ein sehr kleines Volumen eingedampft, und mittels 2—5 ml Perchlorsäure wird die organische Substanz unter Zutropfen von konz. Salpetersäure oxydiert. Dann wird die Bestimmung des Thoriums bzw. Urans durchgeführt. Die erhaltenen Werte im Bereich von etwa 0,05—10% Thorium bzw. 0,001—10% Uran sind sehr gut.

[1] Anal. chim. Acta (Amsterdam) **17**, 259—263 (1957). Atomic Energy Res. Establishm., Harwell (England). — [2] International Conference on the Peaceful Use of Atomic Energy, Genf, 1955, Paper 837. — [3] Malát, M., V. Suk u. O. Ryba: Collect. czechoslov. chem. Commun. **19**, 679 (1954); vgl. diese Z. **144**, 40 (1955). — [4] Thomason, P. F., M. A. Perry u. W. M. Byerly: Analyt. Chemistry **21**, 1239 (1949); vgl. diese Z. **132**, 124 (1951). R. Klement

**Eisen, Stahl.** Nach einer allgemeinen Übersicht über die *Röntgen-Fluorescenz-Spektralanalyse* befassen sich H. Krächter und W. Jäger[1] mit der Möglichkeit, *Legierungskomponenten in hochlegierten Stählen* mit dieser Methode zu bestimmen. Zu ihrer Untersuchung benutzen sie ein Zählrohrgoniometer in Verbindung mit einem Röntgenfeinstrukturgerät mit Fluorescenzzusatz. Die mit einer Wolframanode ausgerüstete Röhre betreiben sie mit 50 kV und 20 Milliamp. Ein Aluminiumeinkristall dient zur Strahlenzerlegung. Um unabhängig von der Probendicke zu werden, deren Einfluß auf die Messung untersucht worden ist, haben die Verff. einen Probenhalter entwickelt, bei dem die plangeschliffene Probenfläche von einer Feder von unten gegen ein feststehendes 1 mm starkes Blech gedrückt wird, das in einem rechteckigen Ausschnitt die Probe zur Bestrahlung freigibt. Mit dieser Anordnung zeigen die Verff. zunächst, daß für Chromgehalte von ~5—25%, Nickelgehalte von ~5—25%, Molybdängehalte von ~0,5—5% und Vanadingehalte von ~0,2—1,4% sich jeweils lineare Eichkurven ergeben, wenn immer nur das betreffende Element variiert wird. Gleichzeitige Variationen der anderen Legierungskomponenten beeinflussen die Bestimmung. Der Einfluß von Nickel bzw. Molybdän auf die Chrombestimmung bei Chromgehalten von etwa 20% ist in Diagrammen wiedergegeben. Die anderen gegenseitigen Einflüsse werden nur qualitativ aufgezählt. Werden zur Analyse Eichproben ähnlicher Zusammensetzung benutzt, so stimmen die röntgenfluorescenzspektrometrisch gefundenen Werte mit den chemisch ermittelten überein. Die Meßgenauigkeit hängt ab vom nachzuweisenden Element und seiner Konzentration. Die Verff. halten durchschnittlich eine Genauigkeit von 2% relativ für Konzentrationen über 1% für möglich.

[1] Arch. Eisenhüttenwes. **28**, 633—639 (1957). Mannesmann-Forschungsinst. GmbH, Duisburg-Huckingen. F. Rosendahl

*Die Identifizierung einiger Gefügebestandteile von Stählen und Gußeisen* gelingt nach F. Marion und R. Faivre[1] durch das Debye-Scherrer-Diagramm. Allerdings müssen diese Bestandteile erst abgetrennt werden, da bei einer Röntgen-

aufnahme der Gesamtprobe fast immer nur die Linien des Ferrits in Erscheinung treten. Die *Abscheidung des Eisencarbids* erfolgt elektrolytisch[2]. Die Probe wird dabei in einer Lösung von Natriumcitrat mit einer Spannung von 6—7 Volt, einer Stromstärke von 0,2 A und einer Stromdichte von 0,03 bis 0,04 A/cm² anodisch oxydiert. Es wird empfohlen, das Metall während des Stromdurchgangs gelegentlich vorsichtig abzubürsten. Die Auflösung kann ebensogut an der Luft, wie unter einem Schutzgas durchgeführt werden. Der verbleibende Rückstand wird zunächst mit einem Wasser-Methanolgemisch, welches 2% Natriumcitrat enthält, gewaschen, dann mit Wasser-Methanol und dann im Vakuum bei Zimmertemperatur getrocknet. Er muß bei etwa 300° C paramagnetisch sein, dann enthält er kein metallisches Fe. — Gleichzeitig bleibt dabei der *Schwefel als Sulfid* zurück. — Um aus weißem Gußeisen *Carbid* und *Phosphid* abzuscheiden, wird die Einwaage bei Gegenwart von Ammoniumgluconat mit $Fe^{3+}$-Lösung 48 Std bei $p_H$ 5,5 gerührt ($2\,Fe^{3+} + Fe^0 = 3\,Fe^{2+}$). Der Rückstand wird gewaschen und im Vakuum getrocknet. — *Aluminium, Aluminiumnitrid* und *oxydische Einschlüsse* erhält man durch Lösen des Metalls mit Brom in Methylacetat[3]. Aus dem Rückstand, der auch noch Carbid und kolloidale Kieselsäure enthält, entfernt man die Kieselsäure mit warmer 4%iger Kalilauge, wobei allerdings auch etwas Aluminium gelöst wird. Das Carbid kann bei 300° C verbrannt werden. — Die Einwaage betrug meistens 200 g. Die Untersuchung der Rückstände wurde mit Eisen $K\alpha_1$-Strahlung durchgeführt. $Fe_3C$ (Carbid von Hägg), $Fe_3P$, Spinell, $Al_2O_3$, $Fe_2O_3$, FeO und $TiO_2$ konnten im Röntgendiagramm identifiziert werden.

[1] Rev. Métallurgie **54**, 725—732 (1957). Fac. Sci. et Ecole nat. sup. Mét. Ind. Mines, Nancy (Frankreich). — [2] Houdremont, E., P. Klinger u. G. Blaschczyk: Arch. Eisenhüttenwes. **1941**, 257; vgl. auch diese Z. **127**, 45 (1944). — Klinger, P., u. W. Koch: Arch. Eisenhüttenwes. **1938**, 569; Stahl u. Eisen **68**, 321 (1948). — [3] Meunier, F., u. P. Flament: Rev. Métallurgie **50**, 603 (1953); vgl. diese Z. **144**, 146 (1955). — Urbain, M.: Rev. Métallurgie **50**, 618 (1953); vgl. diese Z. **144**, 147 (1955). G. Denk

*Zur Schnellbestimmung der bei der Stahlerzeugung anfallenden Schlacken* sowie anderer siliciumhaltiger Materialien schließen S. Muir und A. D. Ambrose[1] 0,2 g Probe durch 5 min langes Schmelzen mit 1 g wasserfreiem Natriumcarbonat und 0,5 g bei etwa 1100° C vorgeschmolzenem Borax auf. Die erkaltete Schmelze wird mit 25 ml 20 vol-%iger Salpetersäure und 5 ml 30%iger Wasserstoffperoxydlösung ausgezogen, mit 0,25 g Chrom (in Form einer Kaliumdichromatlösung) als innerem Standard versetzt, zu 50 ml verdünnt und anschließend emissionsspektralanalytisch untersucht. Genaue Arbeitsbedingungen sind im Original sowie in einer früheren[2] Arbeit einzusehen.

[1] Metallurgia (Manchester) **56**, 255—257 (1957). — [2] J. Iron Steel Inst. **177**, 400 (1954). H. Garschagen

I. U. Martinčenko und A. M. Bondarenko[1] beschreiben eine *photometrische Methode zur Borbestimmung im Stahl* mit Carmin, wobei die Schwermetalle in Kohlenstoffstahl und legierten Stählen nicht abgetrennt zu werden brauchen. Man hält sie in Form von Komplexen durch Zusatz von Phosphorsäure in Lösung und bestimmt das Bor spektrophotometrisch mit Grünfilter. — *Ausführung.* Man löst 1 g Stahl in einem 150 ml-Quarzkolben mit Rückflußkühler in 10 ml Schwefelsäure (1:4), tröpfelt durch einen Tropftrichter (neben dem Kühler) 4 ml 30%iges Wasserstoffperoxyd hinzu und siedet bis zum Aufhellen und zur Zerstörung der Carbide. Dann fügt man durch den Tropftrichter 2,5 ml konz. Phosphorsäure hinzu, zersetzt durch 20—30 minutiges Erhitzen den $H_2O_2$-Überschuß, kühlt den Kolben (ohne den

Kühler zu entfernen) und spült den Kühler mit 5 ml dest. Wasser nach. Nun setzt man bis zur bleibenden Färbung 0,1 n $KMnO_4$-Lösung (2—3 Tropfen) hinzu, vermischt, reduziert den Überschuß mit einigen Tropfen 0,1 n $FeSO_4$-Lösung, führt die Lösung in einen 25 ml-Meßkolben über und füllt auf. Nach Filtration durch ein trockenes Filter verwirft man die ersten 3—5 ml, verdünnt sodann 2,5 ml der Lösung in einem neuen 25 ml-Meßkolben mit 10 ml konz. Schwefelsäure (kühlen!) und füllt nach Zugabe von 10 ml 0,05%iger Carminlösung (in konz. $H_2SO_4$) bis zur Marke mit konz. Schwefelsäure auf. Nach 1 Std wird mit Grünfilter in 3—5 cm dicker Schicht photometriert. Die Blindprobe wird mit borfreiem Stahl ähnlicher Zusammensetzung durchgeführt, oder man entfernt das Bor aus dem Prüfstahl als Bormethylester: 1 g Stahl wird in 10 ml Wasser, 10 ml Schwefelsäure (1:4) und 2,5 ml Phosphorsäure gelöst. Nach Zusatz von 4 ml 30%igem Wasserstoffperoxyd wird stark eingeengt und 3mal mit je 10 ml Methanol abdestilliert; dann wird die Eichkurve mit Borzusätzen aufgenommen. Die relativen Bestimmungsfehler nach diesem Verfahren übersteigen nicht 11%.

[1] Ž. anal. Chim. **12**, 495—498 (1957) [Russisch]. (Mit engl. Zus.fass.) Gorki-Univ., Charkov. A. v. Wilpert

*Zur photometrischen Siliciumbestimmung in Stahl* verbessern W. F. Sanders und C. H. Cramer[1] eine von U. T. Hill[2] beschriebene Methode, indem sie durch die beim Lösen der Probe gebildeten Eisen(II)-ionen zum Molybdänblaukomplex reduzieren. Infolge des geringen Zeitbedarfes (15 min für eine Siliciumbestimmung) eignet sich das Verfahren besonders zur Serienanalyse. — *Bestimmung von Siliciumgehalten bis 0,1%.* 0,5 g Probe werden in der Hitze mit 25 ml 8%iger Schwefelsäure gelöst und anschließend mit 10 ml 3%iger Ammoniumpersulfatlösung 1 bis 2 min gekocht. Man kühlt etwas ab, filtriert in einen 250 ml-Meßkolben und füllt zur Marke auf. Man entnimmt 2 aliquote Teile von je 25 ml, von denen einer zur Bereitung einer Kompensationslösung mit 10 ml 2,4%iger Natriumfluoridlösung, der andere zur Herstellung der Probelösung mit 10 ml 1,6%iger Ammoniummolybdatlösung versetzt wird. Nach 6 min gibt man zur Kompensationslösung 10 ml Ammoniummolybdatlösung, zur Probe 10 ml Natriumfluoridlösung und photometriert bei 620 oder 665 $m\mu$. Die Auswertung erfolgt mit Hilfe einer Eichkurve, die aus siliciumfreiem Eisen unter Zusatz steigender Mengen einer Standard-Silicatlösung aufgestellt wird. Ein Reagentienblindwert muß berücksichtigt werden. — *Bestimmung von Siliciumgehalten von 0,10—1,20%.* Man löst 0,5 g Probe in 40 ml 16%iger Schwefelsäure, versetzt mit 10 ml (15 ml bei hochlegierten Stählen mit hohem Kohlenstoffgehalt) 3%iger Ammoniumpersulfatlösung und kocht 1—2 min. Man füllt in einem 500 ml-Meßkolben auf und filtriert bei trüber Lösung einen Teil (etwa 25 ml) ab. Bei einem Gehalt von 0,10 bis 0,60% Si verdünnt man dann 2 aliquote Teile von je 10 ml mit 50 ml Wasser und behandelt in der oben beschriebenen Art weiter. *Bei einem Gehalt von 0,60 bis 1,20% Si* entnimmt man 2 aliquote Teile von je 5 ml und versetzt mit 5 ml einer Eisenlösung, die aus 0,5 g siliciumfreiem Eisen in gleicher Weise wie die Probe bereitet worden ist. Nach Verdünnen mit 50 ml Wasser gilt wieder die vorstehende Arbeitsweise. — Die angeführten Beleganalysen mit Siliciumgehalten von 0,01—0,5% zeigen die Brauchbarkeit der Methode.

[1] Analyt. Chemistry **29**, 1139—1141 (1957). United Engineering and Foundry Co., Vandergrift, Pa. (USA). — [2] Analyt. Chemistry **21**, 589 (1949); vgl. diese Z. **133**, 230 (1951). H. Garschagen

*Die spektralphotometrische Bestimmung geringer Titanmengen in Eisenlegierungen und Erzen* läßt sich nach Untersuchungen von E. Schöffmann und H. Malissa[1] störungsfrei durchführen, wenn man die begleitenden Schwermetalle als

Pyrrolydindithiocarbaminate abtrennt. Die Ti-Bestimmung als Peroxytitanylkomplex störenden Metalle, wie Vanadium und Wolfram bilden in Chloroform lösliche Carbaminate und können durch Extraktion entfernt werden. Daher eignet sich das Verfahren besonders für die Untersuchung von *titanlegierten Stählen mit hohen Wolfram- und Vanadiumgehalten.* — *Ausführung.* 0,2 g *Stahlspäne* werden in 6 ml konz. Salzsäure in der Wärme gelöst und mit einigen Tropfen Salpetersäure ($D_{20} = 1{,}2$) oxydiert. Nach dem Verkochen der Stickoxyde wird mit etwa 20 ml Wasser verdünnt und in einen 100 ml-Meßkolben filtriert. Das Filter wird verascht und der Rückstand mit 0,5 g Kaliumpyrosulfat aufgeschlossen. Der Aufschluß wird mit wenig Wasser unter Zusatz einiger Tropfen Schwefelsäure (1+1) gelöst und mit dem Inhalt des Meßkolbens vereinigt, der bis zur Marke aufgefüllt wird. 25 ml der Lösung werden mit 1 ml 40%iger Weinsäurelösung und 3 ml 50%iger Ammoniumacetatlösung versetzt und mit 20 und $3 \times 10$ ml Carbaminatlösung je ½ min im Scheidetrichter ausgeschüttelt. Nach Abtrennung des letzten Auszuges wird mit 4 ml Schwefelsäure (1+1) angesäuert und mit $2 \times 10$ ml reinem Chloroform ausgezogen. Die wäßrige Phase wird in einem Meßkolben auf 50 ml aufgefüllt. Je 20 ml werden in zwei 25 ml-Meßkölbchen abpipettiert. Das eine Kölbchen wird mit 0,5 ml Wasserstoffperoxyd versetzt und mit Wasser aufgefüllt, während das andere als Blindprobe mit Wasser aufgefüllt wird. Die Extinktion der Lösung wird bei 400 m$\mu$ innerhalb 20 min gegen den Blindwert gemessen. — Bei der *Untersuchung von Erzen* werden 0,2 g des Probegutes mit einigen Millilitern Wasser aufgeschlämmt und mit 10 ml konz. Salzsäure und einigen Tropfen Salpetersäure oxydiert und zur Abscheidung der Kieselsäure auf 135° C erhitzt. Mit 4 ml Salzsäure und 6 ml Wasser wird aufgenommen, in der Wärme gelöst und in einen 100 ml-Meßkolben filtriert. Das Filter wird mit wenig Wasser ausgewaschen und im Platintiegel verascht. Der Rückstand wird mit 2 ml Flußsäure sowie 2 bis 3 Tropfen Schwefelsäure (1+1) abgeraucht; schwach geglüht und mit etwa 1 g Kaliumpyrosulfat aufgeschlossen. Nachdem der Aufschluß gelöst und mit dem Inhalt des Meßkolbens vereinigt worden ist, verfährt man nach der für Stähle gegebenen Vorschrift. Beleganalysen zeigen die Brauchbarkeit des Verfahrens zur Bestimmung von 0,05% bis 1% Titan in legierten Stählen und Erzen. — *Darstellung der Pyrrolidindithiocarbaminatlösung.* 3 ml 99%iges, frisch destilliertes Pyrrolidin werden mit etwa 70 ml Chloroform gemischt und 2 ml Schwefelkohlenstoff zugesetzt; es wird auf Zimmertemperatur abgekühlt und mit Chloroform auf 100 ml aufgefüllt. Das Reagens ist in geschlossenen, dunklen Flaschen haltbar.

[1] Arch. Eisenhüttenwes. **28**, 623—624 (1957). Niederrhein. Hütte AG., Duisburg, u. Max-Planck-Inst. Eisenforsch., Düsseldorf. H. Zimmer

*Eine mikroanalytische Methode zur Schwefelbestimmung in Stahl und Eisen* durch Anwendung der photometrischen Kaliumdichromat-Diphenylcarbazid-Methode hat A. Sakihama[1] ausgearbeitet. — *Ausführung.* Eine Einwaage von 10—20 mg wird im Mars-Ofen bei 1350° C verbrannt und das entstehende $SO_2$ in einer $8{,}33 \cdot 10^{-6}$ m Kaliumdichromatlösung absorbiert, die 0,4 n an Salzsäure ist. Die Differenz der Kaliumdichromatkonzentration vor und nach der Absorption wird mit Hilfe der Diphenylcarbazidreaktion photometrisch bestimmt und der Schwefelgehalt aus diesen Werten berechnet. Die Methode läßt sich auf unlegierte und legierte Stähle sowie auf Spezialstähle und Gußeisen anwenden. Der Fehler beträgt etwa $\pm$ 0,004% vom Sollwert. Es handelt sich hier um eine empirische Methode, da die Oxydation-Reduktionsreaktion zwischen Dichromat und $SO_2$ nicht im stöchiometrischen Verhältnis sondern sehr unvollständig verläuft.

[1] Jap. Analyst **6**, 439—442 (1957) [Japanisch]. (Nach engl. Zus.fass. ref.) Kobe Steel Works, Ltd. (Japan). H. Pohl

Durch potentiometrische Titration und photometrische Messungen zeigt A. Sakihama[1] in einer weiteren Mitteilung, daß die Umsetzung von 1 Mol Kaliumdichromat mit 3 Molen Natriumsulfit um so unvollständiger verläuft, je niedriger die Anfangskonzentration an Dichromat ist. Bei einer Anfangskonzentration von $8{,}33 \cdot 10^{-6}$ Mol/l findet in 0,4 n Salzsäure ein Umsatz von 16,5%, in 0,4 n Schwefelsäure einer von 13,0% statt. Diese Erscheinung ist auf Gegenwart von gelöstem Sauerstoff zurückzuführen, denn die Umsetzung verläuft quantitativ, wenn man den Sauerstoff vor der Reaktion entfernt.

[1] Jap. Analyst **6**, 487—491 (1957) [Japanisch]. (Nach engl. Zus.fass. ref.)
H. Garschagen

*Polarographische Bestimmung von Kobalt im Stahl und in Erzen.* J. Doležal und J. Novák[1] setzen frühere Untersuchungen[2] fort und prüfen die polarographische Bestimmbarkeit von Kobalt in Äthylendiaminlösung (en-Lösung) in Gegenwart von Fremdmetallen. Reine en-Lösung ist ungeeignet, weil die meisten Schwermetalle darin voluminöse Niederschläge bilden, die viel Kobalt adsorbieren. Dagegen ist ein Grundelektrolyt mit 1 m Äthylendiamin und 1 m KOH gut brauchbar. Das Kobalt ist darin nach dem Durchleiten von Luft oder Sauerstoff als Komplexion $[Co(en)_3]^{3+}$ vorhanden, das an der Quecksilbertropfelektrode in einer gut entwickelten Stufe vom Halbstufenpotential —0,71 V (gegen die gesätt. Kalomelelektrode) reduziert wird. Die Stufenhöhe ist im Bereich $5 \cdot 10^{-5}$ bis $1{,}2 \cdot 10^{-3}$ m der Co-Konzentration proportional. Ähnliches gilt für den Grundelektrolyten 1 m en, 1 m $NH_3$. Störend wirken Ag, Tl, Cu, Pb, $Cr^{III}$ und $Cr^{VI}$. Nach der Methode der Standardzusätze kann man Kobalt neben der 1000fachen Menge Fe oder Zn, der 200fachen Menge Mn oder Al, der 100fachen Menge Ni und (bei Unterdrückung der Maxima mit Gelatine) neben größeren Mengen $WO_4^{2-}$ und $MoO_4^{2-}$ bestimmen. — *Kobaltbestimmung im Stahl.* Bei Gehalten von mehr als 1% Co löst man 0,1 g Probe in der passenden Säure, raucht zweimal mit je 4 ml konz. Schwefelsäure ab, nimmt den Rückstand mit 3 ml 20%iger Schwefelsäure auf, bringt die Lösung mit Kalilauge auf ungefähr $p_H$ 2 und ergänzt mit Wasser auf 100 ml. 10 ml dieser Lösung versetzt man mit 12,5 ml eines frisch hergestellten Gemisches von 2 m Äthylendiamin und 2 m KOH, füllt mit Wasser auf 25 ml auf und zentrifugiert oder läßt absetzen. Die klare Lösung wird in die Polarographierzelle übertragen. Man leitet 1 min Luft, dann 5 min Stickstoff durch und polarographiert von —0,2 V bis —1,2 V. Die Standardzusätze gibt man in einem anderen Gefäß vor Zugabe des Grundelektrolyten zur Co-Lösung. — *Kobaltbestimmung in Erzen und anderen Rohmaterialien.* Bei Gehalten von 0,1 bis 1% Co behandelt man 1 g der fein zerteilten Probe mit 10 ml Königswasser, raucht zweimal mit je 10 ml konz. Salzsäure ab, nimmt mit 10 ml konz. Salzsäure auf und verdünnt auf 100 ml. Nach Abtrennung etwa vorhandener größerer Mengen Cu oder Pb verfährt man wie bei der Stahlanalyse.

[1] Chem. Listy **51**, 1798—1803 (1957) [Tschechisch]. Univ. Prag. — [2] Doležal, J.: Chem. Listy **49**, 1017 (1955); vgl. diese Z. **151**, 449 (1956). H. Kurtenacker

**Für die Bestimmung von Kobalt in Kobalt-Platinlegierungen** geben D. H. Wilkins und L. E. Hibbs[1] zwei Verfahren an. Bei dem Ersten läßt man die Lösung der Chlorokomplexe beider Metalle in 9 n Salzsäure über einen Ionenaustauscher fließen und eluiert anschließend mit 3 n Salzsäure, wobei nur Kobalt in Lösung geht. Das zweite Verfahren beruht auf einer Reduktion des Platins in schwefelsaurer Lösung mit Hydrazinsulfat. In beiden Fällen bestimmt man in der platinfreien Lösung das Kobalt elektrolytisch mit kontrolliertem Elektrodenpotential. — *Ausführung.* 1. Die Probe mit 25—100 mg Co löst man in Königswasser, bringt auf dem Wasserbad zur Trockne und nimmt den Rückstand mit 9 n Salzsäure auf. Die Lösung gibt man auf eine Austauschersäule

(1 cm ⌀) mit 10 g Dowex I X 4 in der Chloridform und eluiert mit 3 n Salzsäure. Das Eluat versetzt man mit 6 ml Schwefelsäure (1:1), raucht ab, verdünnt nach dem Abkühlen mit 100 ml Wasser, neutralisiert mit Ammoniak und bestimmt Kobalt elektrolytisch. — 2. Die Einwaage mit ebenfalls 25—100 mg Co löst man wieder in Königswasser, gibt 6 ml Schwefelsäure (1:1) hinzu, raucht ab, verdünnt nach dem Abkühlen mit 100 ml Wasser, erwärmt zur Lösung der Sulfate und fügt 2 g Hydrazinsulfat hinzu. Man kocht 1 Std, kühlt ab, filtriert, wäscht mit Wasser, glüht den Rückstand und wägt das metallische Platin. Das Filtrat neutralisiert man mit Ammoniak. — Zur elektrolytischen Bestimmung des Kobalts versetzt man die neutrale Lösung mit 20 ml konz. Ammoniak und 2 g Natriumsulfit und verdünnt mit Wasser auf etwa 300 ml. Man elektrolysiert bei 70—90° C mit Platinelektroden bei einem Potential von —0,80 Volt und steigert nach 15 min auf —0,85 Volt. Die Stromstärke beträgt etwa 20 Milliamp.; die Abscheidung ist in 25—30 min beendet.

[1] Anal. chim. Acta (Amsterdam) **16**, 449—451 (1957). General Electric Company, Schenectady, New York (USA). G. Denk

**Zur photometrischen Bestimmung von Zink in Nickelmetall** werden von S. Yokosuka[1] genaue Arbeitsbedingungen festgelegt, unter denen Zink quantitativ als Dithizonat mit Tetrachlorkohlenstoff extrahiert wird, ohne daß Störungen durch Nickel, welches mit Kaliumcyanid komplex gebunden wird, auftreten. Die untere erfaßbare Zinkmenge liegt bei 0,0001%, der Zeitbedarf für 10 Analysen beträgt 3 Std.

[1] Jap. Analyst **6**, 431—435 (1957) [Japanisch] (Nach engl. Zus.fass. ref.). Sumitomo Mining Co., Ltd. (Japan). H. Garschagen

**Über Untersuchungen zur Bestimmung der Kationenaustauschfähigkeit von Ton- und Glimmermineralien,** wie *Kaolinit, Halloysit, Montmorillonit, Vermiculit, Biotit* und *Muskowit* berichten S. P. Mitra und D. Prakash[1]. Verglichen wird die Austauschfähigkeit beim Schütteln mit Lösungen von Ammoniumchlorid, Ammoniumacetat, Essigsäure und Natriumchlorid. Jeweils 1 g des Minerals wird mit 40 ml dieser Lösungen geschüttelt, über Nacht stehen gelassen und dann filtriert. Im Filtrat werden dann die durch Ionenaustausch in Lösung gegangenen Elemente Ca, Mg, K und Na bestimmt. Die Versuche zeigen, daß die Methode von C. J. Schollenberger[2] (Schütteln mit neutraler Ammoniumacetatlösung) ein geeignetes Verfahren ist, um die Austauschfähigkeit zu ermitteln. Die Summe der gelösten Kationen ist hier annähernd proportional dem von den Mineralien adsorbierten Ammonium.

[1] Anal. chim. Acta (Amsterdam) **16**, 431—435 (1957). Univ. Allahabad (Indien). — [2] Science **65**, 552 (1927). G. Denk

**Die Analyse von Silicaten mit Hilfe des Ionenaustausches** beschreiben J. Yoshimura und H. Waki[1]. Es werden die Elemente *Natrium, Kalium, Magnesium, Calcium, Mangan, Aluminium, Eisen* (gesamt), *Titan* und *Phosphor* ohne andere Trennungsoperationen bestimmt. — *Vorschrift.* Die Probe (etwa 100 mg) wird mit Flußsäure und Schwefelsäure aufgeschlossen und der Rückstand in konz. Salzsäure gelöst. Diese Lösung wird auf einen Anionenaustauscher (z. B. Dowex 1-X8 [50—100 mesh]) gebracht. Durch 10,5 n Salzsäure werden Natrium, Magnesium, Kalium, Calcium und Aluminium eluiert, danach werden durch 6 n Salzsäure Mangan, Titan und Phosphor (Phosphat) abgelöst. Schließlich wird durch 0,5 n Salzsäure eisenfrei gemacht. Das erste Eluat wird auf einen Kationenaustauscher (z. B. Amberlite IR-120 [100—150 mesh] in H-Form) gegeben. Natrium und

Kalium werden durch verdünnte Salzsäure freigemacht. Calcium, Magnesium und Aluminium werden mit 4 n Salzsäure abgelöst. An Dowex 50-X12 (100 bis 120 mesh, $NH_4$-Form) werden Ca und Mg von Al durch Ammoniumacetatlösung getrennt, und zwar eluiert man Magnesium durch 1 n und dann Calcium durch 2 n Lösung, während Aluminium durch 4 n Salzsäure ausgewaschen wird. Phosphat wird durch Amberlite IR-120 (H-Form) von Titan und Mangan abgetrennt und diese werden durch 0,8 n bzw. 5%ige Schwefelsäure eluiert. Die Endbestimmungen werden auf maßanalytischem oder colorimetrischem Wege ausgeführt. Die praktische Anwendung des Verfahrens auf die Analyse mehrerer Silicatgesteine zeigt recht befriedigende Ergebnisse.

[1] Jap. Analyst **6**, 362—369 (1957) [Japanisch]. (Nach engl. Zus.fass. ref.) Kyushu Univ. (Japan). R. Klement

**Die Bestimmung von Rubidium und Cäsium in Gesteinen, Mineralien und Meteoriten** durch Neutronenaktivierungsanalyse beschreiben M. J. Cabell und A. A. Smales[1]. Gemessen wird die $\beta$- und $\gamma$-Strahlung der Isotopen $^{86}Rb$ und $^{134}Cs$. Die $\beta$-Aktivität des Rubidiumisotops 87, welches im natürlichen Rubidium enthalten ist, stört dabei nicht, da sie zu gering ist. — *Arbeitsweise.* 10—250 mg der Probe werden (im Harwell Pile) bis zu 4 Wochen bestrahlt. Dann werden je 40 mg Rubidium-und Cäsiumchlorid als Spurensammler zugegeben und anschließend wird mit $Na_2O_2$ 1 Std bei 470° C aufgeschlossen. Die Lösung des Aufschlusses wird mit 2 ml einer salzsauren $FeCl_3$-Lösung (10 mg Fe/ml) sowie mit konz. Salzsäure bis zur Aufklärung versetzt und ein aliquoter Teil mit 6 m Natronlauge gegen Phenolphthalein eben alkalisch gemacht. Der Niederschlag wird zentrifugiert und filtriert und das Filtrat mit Eisessig angesäuert. Man gibt 1 ml $FeCl_3$-Lösung zu, macht alkalisch und trennt den Niederschlag ab. Die Lösung säuert man mit Essigsäure an, versetzt mit 10 ml einer frisch bereiteten, 10%igen Lösung von $Na_3[Co(NO_2)_6]$ und stellt 5 min in Eis. Der Niederschlag wird nach dem Zentrifugieren und Waschen mit 2 ml Salpetersäure (1+1) gelöst, zur Trockne gebracht, mit 5 ml Wasser aufgenommen und gegebenenfalls filtriert. Rb und Cs werden nun durch einen Kationenaustauscher (Zeo-Karb 315) getrennt, wobei Rubidium mit 0,5 m und Cäsium mit 1 m Salzsäure eluiert wird. Die Eluate bringt man zur Trockne, nimmt mit 20 ml heißem Wasser auf, macht mit 6 m Natronlauge gegen Phenolphthalein alkalisch, zentrifugiert und filtriert. Das Filtrat säuert man mit Essigsäure an, versetzt mit 10 ml der $Na_3[Co(NO_2)_6]$-Lösung, stellt 5 min in ein Eisbad, zentrifugiert, wäscht 3mal mit Wasser, löst in 2 ml Salpetersäure (1+1) und fügt nach Abkühlen nochmals 2 ml Salpetersäure, 15 ml Alkohol und 1 ml 10%iger $H_2PtCl_6$-Lösung zu. Man stellt 10 min in ein Eisbad, zentrifugiert dann und wäscht 3mal mit Alkohol aus. Man bringt zur Trockne und nimmt die Aktivitätsmessung vor. — Standardproben mit bekannten Mengen Rb und Cs (10 mg Chlorid in 1 g Lösung) werden ebenso behandelt und ihre Aktivität gemessen. — Mit dem Verfahren können 3,4% bis $4 \cdot 10^{-6}$% Rb und 7,5% bis $1 \cdot 10^{-6}$% Cs ermittelt werden. Die Fehler betragen bei Rubidium etwa 5%, manchmal auch nur 2%, bei Cäsium etwas mehr. — Die Austauschersäule muß erst geeicht werden. Dazu läßt man eine Lösung von 40 mg RbCl, 40 mg CsCl, 190 mg KCl und 60 mg Co als Chlorid in 5 ml Wasser durch die Säule fließen, wäscht und bestimmt, wann das gesamte Kalium herausgelöst ist. Dann eluiert man Rb und Cs mit 0,5 bzw. 1 m Salzsäure und bestimmt ebenfalls, wann diese Elemente gelöst sind. — Die Säule wird mit 1500 ml 3 m Salzsäure regeneriert und dann solange mit Wasser gewaschen, bis der $p_H$-Wert des Eluats $\geqq 4$ ist.

[1] Analyst **82**, 390—406 (1957). Atomic Energy Res. Establishment Harwell, Berks. (England). G. Denk

**Zur Bestimmung von Germanium in Mineralien und in Konzentraten** haben GH. SAUVENIER und G. DUYCKAERTS[1] auf früheren polarographischen Untersuchungen[2] aufbauend eine Methode ausgearbeitet, bei der eine Trennung durch Extraktion von $GeCl_4$ mit Tetrachlorkohlenstoff vorangeschickt wird. — *Arbeitsvorschrift.* Je nach Germaniumgehalt werden 0,2 bis zu 2,5 g der Probe mit Natriumperoxyd (1—2 g) geschmolzen, die erkaltete Schmelze wird mit 30 ml Wasser aufgenommen und mit 10—20 ml eiskalter 12 n Salzsäure gelöst. Es wird je nach Gehalt auf 500 oder 100 ml aufgefüllt. 10—35 ml dieser Lösung werden dann zur Entfernung von Chlor und Hypochlorit mit Hydroxylaminhydrochlorid versetzt (in der Kälte) bis kein Chlorgeruch mehr feststellbar ist und in das Extraktionsgefäß mit 40 ml $CCl_4$ eingefüllt. Die wäßrige Phase wird mit 12 n Salzsäure auf einen Gehalt von 8 n gebracht, dann wird 2 min geschüttelt. Die Extraktion wird mit 40 ml $CCl_4$ wiederholt. Sofern Natriumchlorid ausfällt, wird nach Wiederauflösen (mit Wasserzugabe) mit 15 ml $CCl_4$ ein drittes Mal extrahiert. Aus den vereinigten $CCl_4$-Extrakten wird das Germaniumtetrachlorid mit 5—8 ml 10 n Salzsäure ausgeschüttelt (1—2 min), schließlich mit 2 mal je 10 ml Wasser ausgewaschen (je 2 min). Nach Zusatz von 2,5 ml 1 m Kaliumchloridlösung und 1 ml 0,5%iger Gelatinelösung werden die wäßrigen Auszüge mit 12 ml Pufferlösung (0,1 m Borsäure und 0,1 m Natronlauge, $p_H$ 8,9) vermischt, mit der auch Reste aus dem Extraktionsgefäß aufgenommen werden, und die Mischung zu 50 ml ergänzt. Der $p_H$-Wert muß zwischen 8,8 und 9,0 liegen. Ein aliquoter Teil dieser Lösung wird 20—30 min mit Stickstoff begast, dann polarographiert. Es wird mit einem zweiten Polarogramm dieser Lösung nach Zusatz einer bekannten Ge-Menge verglichen. — Aus Vorversuchen geht hervor, daß in Salzsäure $> 8$ n die Extraktion quantitativ verläuft. Bleibt der Ge-Gehalt unter $2{,}6 \cdot 10^{-3}$ m, so kann der Verteilungskoeffizient auch als konstant angesehen werden. An 15 Proben verschiedener Herkunft und im Vergleich mit colorimetrischen oder spektralphotometrischen Bestimmungen wird festgestellt, daß sich 0,001 bis etwa 10% Ge nach dieser Methode relativ schnell auf 0,5—2,0% genau reproduzierbar analysieren lassen.

[1] Anal. chim. Acta (Amsterdam) **16**, 592—596 (1957). Univ. Liège (Belgien). — [2] SAUVENIER, GH., und G. DUYCKAERTS: Anal. chim. Acta (Amsterdam) **13**, 396 (1955); vgl. diese Z. **151**, 382 (1956). K. CRUSE

**Eine spektrophotometrische Methode der Uranbestimmung mit Oxin nach vorhergehender Trennung vom Thorium, Wismut in Erzen durch Extraktion mit Tributylphosphat** haben A. R. EBERLE und M. W. LERNER[1] ausgearbeitet. — *Ausführung.* 15 g *Thoriummetall* ($< 40$ µg U/ml) werden mit 100 ml konz. Salpetersäure und 5 ml verd. Flußsäure (10 ml 48%ige Flußsäure in 200 ml $H_2O$) gelöst und zur Trockne gedampft. Anschließend erhitzt man den Rückstand 30 min bei 400° C im Muffelofen. Nun gibt man 50 ml konz. Salzsäure und 5 ml verd. Flußsäure hinzu und kocht, bis die Oxyde gelöst sind. Die Lösung wird noch warm in einen kurzhalsigen 250 ml-Scheidetrichter überführt, 25 ml Tributylphosphat und 25 ml Methylisobutylketon zugegeben und 30 sec heftig geschüttelt. Die wäßrige (untere) Phase wird verworfen. Die organische Phase wird mit fünf 50 ml-Anteilen 7 n Salzsäure gewaschen und die Waschlösung verworfen. Anschließend wäscht man die organische Phase mit 4 mal 50 ml 4,7 n Salpetersäure und verwirft ebenfalls die Waschlösungen. Das Uran wird nun nach einander durch 20, 15, 15 ml 25%ige Ammoniumacetatlösung aus der organischen Phase rückextrahiert und aus den vereinigten Extrakten bei $p_H$ 7,6 das Uranoxinat mit 25,0 ml 1%iger Oxin in Chloroformlösung extrahiert. Der Oxinextrakt wird durch ein trocknes Faltenfilter filtriert und in 50 mm-Küvetten bei 470—500 mµ gegen einen Blindansatz photometriert. — *Monazitsandproben* werden mit konz. Schwefelsäure oder Natriumperoxyd

aufgeschlossen und wie beschrieben verarbeitet. — Bei *Phosphaten, Carnotiten* und *Pechblenden* werden 5 g Einwaage in 50 ml 8n Salpetersäure gelöst, filtriert, der Rückstand mit Schwefel-Flußsäure abgeraucht, mit Kaliumhydrogensulfat aufgeschlossen und mit dem Hauptfiltrat vereinigt. Aliquote Teile der Phosphatlösung (50—500 $\mu$g U) versetzt man mit 25 ml Tributylphosphat und 25 ml Diäthyläther und extrahiert dann das Uran wie oben beschrieben. — Bei *Wismutmetall* werden 1—10 g in möglichst wenig konz. Salpetersäure gelöst, fast zur Trockne gedampft, mit 50 ml 4,7n Salpetersäure aufgenommen und mit Butylphosphat und Äther extrahiert. — Es wurde ferner der Einfluß einer Reihe von Begleitelementen untersucht. 500 mg Cu, Co, Ni, Zn, Pb, Al, $Fe^{III}$, Be, $Cr^{III}$, Ca, Sr, Mg, Bi, $Mn^{II}$ und Cd zeigten keinen Einfluß, ebenso störten nicht 150 mg $Mo^{VI}$, 100 Mg Y, $Ce^{III}$, La, $Hg^{II}$ und Ag sowie 10 mg Ga, Ti, Zr, $V^{V}$ und 1 mg Sc. Die Analysen von verschiedenen Standard-Erzproben mit $U_3O_8$-Gehalten von 0,009—4,3% und Thorium- bzw. Wismutmetall zeigten gute Übereinstimmung mit den Sollwerten.

[1] Analyt. Chemistry **29**, 1134—1139 (1957). Atomic Energy Commiss., New Brunswick, N. J. (USA). H. Pohl

**Zur Bestimmung von Thorium und Seltenen Erden in Monazit** haben J. Clinch und E. A. Simpson[1] die übliche Fällung als Oxalat ausgeführt, dabei aber als Fällungsmittel nicht Oxalsäure, sondern Ammoniumoxalat verwendet. Die Verff. weisen auf die nicht zu vernachlässigende Löslichkeit der Oxalate in Säure hin, die schon vor längerer Zeit festgestellt[2], bisher aber bei den meisten Oxalatfällungen offenbar außer acht gelassen worden ist. Das Thorium wird mit Benzoesäure[3] abgetrennt; die Seltenen Erden werden vom mitgefallenen Calcium als Hydroxyde befreit. Die Reproduzierbarkeit der Bestimmung der Seltenen Erden liegt bei 0,4%, die der Thoriumbestimmung bei 1%. Die Ergebnisse für die Seltenen Erden sind im allgemeinen um 1% zu niedrig. Die einzelnen Vorschriften für die Ausführung der Bestimmungen (auch die der Bestimmung von Calcium und Phosphat) finden sich im Original sehr ausführlich beschrieben.

[1] Analyst **82**, 258—269 (1957). Thorium Ltd., Ilford, Essex (England). — [2] Sarver, L. A., und P. H. M.-P. Brinton: J. Amer. chem. Soc. **49**, 943 (1927); vgl. diese Z. **93**, 147 (1933). — [3] Jewsbury, A., und G. H. Osborn: Anal. chim. Acta (Amsterdam) **3**, 642 (1949); vgl. diese Z. **134**, 119 (1951/52).

Klaus Brodersen

**Zur photometrischen Wolframbestimmung in Erzen** schließt man nach H. Nishida[1] die Probe mit Salz-, Schwefel- oder Phosphorsäure auf und erhitzt mit Schwefelsäure bis zum Auftreten weißer Nebel. Die erhaltene Lösung wird filtriert und auf ein bestimmtes Volumen im Meßkolben aufgefüllt. Einen aliquoten Teil erhitzt man 5 min mit 10 ml Schwefelsäure und 2 ml Phosphorsäure bis weiße Nebel auftreten, versetzt nach dem Abkühlen mit 8—10 ml Wasser und 20 ml Salzsäure, reduziert mit 3 g Zinn(II)-chlorid, fügt 5 ml Wasser sowie 10 ml 10%ige Kaliumrhodanidlösung zu und füllt mit Wasser auf 100 ml auf. Man photometriert bei 430 m$\mu$ (S43-Filter) in 1 cm-Zellen. Die Genauigkeit beträgt $\pm$0,5% und besser (bei einem Gehalt von weniger als 50% $WO_3$ in der Probe).

[1] Jap. Analyst **6**, 299—302 (1957) [Japanisch]. (Nach engl. Zus.fass. ref.) Ind. Train. Inst., Iwate Pref. (Japan). Klaus Brodersen

**Zur Bestimmung von Mikrogramm-Mengen Uran** in Mineralien haben J. Korkisch, M. R. Zaky und F. Hecht[1] das Ätherextraktionsverfahren[2] modifiziert und durch Verwendung eines stark basischen Ionenaustauschers vereinfacht. In salpetersaurer mit Ammoniumnitrat gesättigter Lösung bildet das Uranylion

einen negativ geladenen Komplex, der an Amberlite IRA -400 in der Nitratform gebunden wird. Durch Nachwaschen der Säule läßt sich auch Phosphat mit Ammoniumnitratlösung entfernen. Das Uran wird anschließend mit Salpetersäure aus der Säule eluiert und polarographisch unter Verwendung der katalytischen Nitratwelle[3] bestimmt. 0,5 $\mu$g Uran können so bequem auch von großen Überschüssen an $PO_4^{3-}$, $Fe^{3+}$, $Cu^{2+}$, $Al^{3+}$, $Zn^{2+}$ $Co^{2+}$, $Ni^{2+}$, $Mg^{2+}$, $Ca^{2+}$, $Pb^{2+}$, $Th^{4+}$, $Cr^{3+}$ und an Seltenen Erden abgetrennt werden. Die Genauigkeit dieses Verfahrens entspricht der anderer Uranbestimmungsmethoden. — *Ausführung.* Man behandelt die 15 cm lange Austauschersäule von 7 mm ⌀ mit 75 ml gesättigter Ammoniumnitratlösung, die mit einer Geschwindigkeit von 0,25 ml/min durch die Säule fließen sollen. Die bis zu 0,5 mg Uran enthaltende Probelösung wird mit 3 ml konz. Salpetersäure zur Trockne eingedampft, in 5 ml 1 n Salpetersäure aufgenommen, mit 60 ml gesättigter Ammoniumnitratlösung versetzt und mit 10 ml Wasser verdünnt. Diese Lösung wird mit einer Geschwindigkeit von 0,25 ml/min über die Säule in der Nitratform fließen gelassen. Man wäscht die Säule anschließend mit 70—90 ml 50%iger Ammoniumnitratlösung, eluiert das Uran mit Salpetersäure (1 : 9) direkt in einen 100 ml-Meßkolben und verfährt nach dem polarographischen Verfahren weiter[3].

[1] Mikrochim. Acta (Wien) **1957**, 485—495. II. Chem. Inst. Univ. Wien. — [2] Hahofer, E., und F. Hecht: Mikrochim. Acta (Wien) **1954**, 417; vgl. diese Z. **147**, 369 (1955). — [3] Hecht, F., J. Korkisch, R. Patzak und A. Thiard: Mikrochim. Acta (Wien) **1956**, 1283; vgl. diese Z. **155**, 56 (1957). Klaus Brodersen

**Zur spektrophotometrischen Bestimmung sehr kleiner Mengen Aluminium und Eisen in Alkaliverbindungen,** wie NaOH und $Na_2CO_3$, versetzen H. Awaya, S. Miyoshi und K. Motojima[1] die saure Lösung der Probe mit Oxin, stellen den $p_H$-Wert auf 5,0—5,5 ein und extrahieren mit 10 ml Chloroform. Durch Messung der Extinktion der organischen Schicht bei 470 m$\mu$ wird der Gehalt an Eisen und bei 390 m$\mu$ die Summe der beiden Metalle erhalten. 0,0001% $Fe_2O_3$ und $Al_2O_3$ lassen sich nach dem Verfahren noch erfassen.

[1] Jap. Analyst **6**, 503—507 (1957) [Japanisch]. (Nach engl. Zus.fass. ref.). Tokuyama Soda Co. und Ritsumeikan Univ. (Japan). G. Denk

## 3. Analysenmethoden auf dem Gebiete der Pharmazie

**Über die Bestimmung sympathicomimetischer Amine in Arzneimitteln** durch Ionenaustausch berichten M. C. Vincent, E. Krupski und L. Fischer[1]. Von den untersuchten Amberliten IRA-400, IRC-50 und IR-45 ist nur letzteres für alle Amine geeignet. Zur Anwendung gelangt das Verfahren der Verff.[2], bei dem man das Harz nach Quellung in das Rohr bringt und an beiden Enden mit Glaswolle verschließt. Vor jeder neuen Bestimmung wird das Harz mit $Na_2CO_3$-Lösung regeneriert und mit dest. Wasser ausgewaschen. Die aus den verschiedenen Arzneizubereitungen (Flüssigkeiten, Tabletten usw.) gewonnenen wäßrigen oder alkoholischen Extrakte werden so gewählt, daß sie etwa 25 mg Amin enthalten. Nach der Adsorption eluiert man den Austauscher mit 100 ml Wasser zur Entfernung von Natrium und anderen störenden Substanzen. Dann eluiert man die Amine mit 200 ml 75%igem Äthanol und titriert mit 0,1 n Salzsäure gegen Methylrot T.S. als Indicator. Bei Epinephrin (Adrenalin) und Isopropylarterenol muß der Austauscher vor der Adsorption mit Puffer nach MacIlvaine, $p_H$ 5 (10,3 ml 0,2 m $Na_2HPO_4$ + 9,7 ml 0,1 m Citronensäure) und anschließend mit 100 ml $CO_2$-freiem Wasser durchgespült werden. Außerdem sind in diesem Fall die Säulen durch

Aluminiumfolie vor Licht zu schützen; die Eluate werden in 5 ml 0,1 n Salzsäure aufgefangen. 18 untersuchte Amine werden zu 97,4 bis 102% wieder gefunden.

[1] J. Amer. pharmac. Assoc., sci. Edit. **46**, 85—87 (1957). Univ. Washington, Seattle (USA). — [2] VINCENT, M. C., E. KRUPSKI u. L. FISCHER: J. Amer. pharmac. Assoc., sci. Edit. **42**, 754 (1953). E. MÜLLER, Würzburg

**Die Anwendung von 4-Aminoantipyrin (A) zur colorimetrischen Bestimmung phenolische OH-Gruppen enthaltender Arzneistoffe** studierten S. PFEIFER und O. MANNS[1]. *Allgemeine Arbeitsweise für die Aufstellung der Eichkurven.* Man versetzt 0,5—2,5 ml der wäßrigen 0,004%igen Lösung des zu analysierenden Stoffes (entsprechend 0,02—0,1 mg) mit 2 ml einer 0,067 m Dinatriumphosphatlösung (nach SÖRENSEN) und verdünnt mit dest. Wasser auf 4,5 ml. 5 min nach der Zugabe von 1 Tropfen 2%iger A-Lösung und 0,5 ml einer 1%igen Lösung von Kaliumhexacyanoferrat(III) mißt man die Extinktion der Reaktionslösung in 0,5- oder 1 cm-Küvetten bei 500 mμ und subtrahiert hiervon den bei Durchführung einer Blindprobe ermittelten Wert. — Dieses Verfahren ist geeignet für die *Bestimmung von Phenol, o- und m-Kresol, p-Chlorphenol, p-Chlor-m-Kresol, Brenzcatechin, Guajacol, Resorcin, Thymol, Carvacrol, Sympathicomimetica, Salicylsäure* und ihren Derivaten, *p-Hydroxybenzoesäure und deren Estern, Naphtholen, Hydroxychinolinen (Oxin, Chinosol, Yatren), Morin, Rutin* und *Vitamin* $B_6$. Für einige dieser Substanzen geben Verff. modifizierte Analysenmethoden an. Ebenso enthält das Original Vorschriften für die *Bestimmung von Magnesium und Aluminium* über die Oxinverbindungen. Eine Tabelle enthält die Zusammenstellung galenischer Präparate, deren Wirkstoffe nach der angeführten Technik bestimmt werden können.

[1] Pharmazie **12**, 401—408 (1957). Humboldt-Univ. Berlin. K. SÖLLNER

**Die Bestimmung von einigen Antihistaminica (Longifene, Postafene, Atarax)** (Union Chimique Belge, Brüssel) haben J. BLAŽEK, V. MAREŠ und Z. STEJSKAL[1] unter Anwendung des basischen Austauschers Amberlite IRA 400 ausgeführt. Die genannten Antihistaminica sind Derivate von p-Chlorbenzhydryldiäthylendiamin. — *Ausführung.* Von den fein zerriebenen Tabletten oder Dragées wird eine Menge, die dem Gehalte von 75—100 mg Wirkstoff entspricht, abgewogen. Man extrahiert den Wirkstoff mit 50 ml warmem 80%igem Äthanol, wiederholt die Extraktion und läßt dann die vereinigten Filtrate durch die Amberlite-Säule laufen. Man arbeitet dabei nach dem Tschechoslowakischen Arzneibuch 2. Die so freigemachten Basen werden im Eluat mit 0,1 n Salzsäure unter potentiometrischer Kontrolle (Antimonelektrode und gesätt. Kalomelelektrode) titriert. 1 ml 0,1 n Salzsäure entspricht 44,78 mg Atarax, 50,33 mg Longifene bzw. 46,13 mg Postafene. Der Bestimmungsfehler beträgt etwa 3%.

[1] Českoslov. Farmac. **6**, 150—151 (1957) [Tschechisch]. (Mit dtsch., engl. u. russ. Zus.fass.) Staatsanst. f. Arzneimittelkontrolle Prag (ČSR). Z. STEJSKAL

**Zur photometrischen Bestimmung von Antipyrin** eignet sich nach J. ČELECHOVSKÝ und V. KREJČÍ[1] die Messung der Farbintensität des orangeroten Komplexes $[Fe \cdot Ant_3]^{6+}$, dessen Absorptionsmaximum bei 470 mμ liegt und der in saurem Medium beständig ist (Dissoziationskonstanten im Original). 0,1—30 mg Antipyrin können in 50 ml Lösung bestimmt werden. Die Bestimmungen werden durch Codein, Phenacetin und Zuckerarten nicht gestört. — *Ausführung.* Man versetzt 5—10 ml der zu prüfenden Lösung mit 5 ml wäßriger Eisen(III)-lösung [20,201 g $Fe(NO_3)_3 \cdot 9\,H_2O$ in 100 ml] und mißt nach 1 min (bei viskoseren Lösungen, z. B. Sirupen, nach 5 min) bei 470 mμ. Enthält die zu untersuchende Probe hydrolysierende Salze, so stellt man ihren $p_H$-Wert vor der Analyse auf $p_H$ 2 ein. Man kann auch

eine empirische Eichkurve durch Zugabe steigender Mengen Antipyrin zu der zu prüfenden Lösung anfertigen.

[1] Československ. Farmac. **6**, 98—103 (1957) [Tschechisch]. (Mit dtsch., russ. u. engl. Zus.fass.) Univ. Brünn (ČSR). A. KURTENACKER

**Zur Bestimmung von 4-Butyl-1,2-diphenylpyrazolidin-3,5-dion** empfehlen F. JANČIK, E. KRAUS, B. BUDĚŠÍNSKÝ und O. ČINKOVÁ[1] eine bromatometrische Methode, die auf der Addition von Brom durch die Enolform des Stoffes beruht. Die Bestimmung kann direkt mit potentiometrischer Indikation durchgeführt werden oder indirekt, indem man einen Bromüberschuß zufügt, der dann mit Anilin beseitigt wird; das labile Brom im Bromketon wird anschließend mit KJ und Natriumthiosulfat titriert. — *Ausführung.* 200—300 mg Probe werden in 30 ml Eisessig unter Erwärmen (60° C) gelöst, mit 5 ml konz. Salzsäure angesäuert und nach dem Zusatz von 5 ml 20%iger KBr-Lösung mit 0,1 n $KBrO_3$-Lösung potentiometrisch titriert. 1 ml der Titrationslösung entspricht 15,42 mg des Stoffes. Die Titration kann auch im Halbmikromaßstab mit 0,01 n $KBrO_3$-Lösung durchgeführt werden.— Zur indirekten Bestimmung setzt man der wie oben vorbereiteten Lösung 25 ml 0,1 n $KBrO_3$-Lösung zu und entfernt den Bromüberschuß durch Zugabe von 5 ml 1%iger Anilinlösung im Eisessig. Nach 5 min gibt man 1 g KJ zu und nach weiteren 5 min titriert man unter ständigem Umrühren mit 0,1 n Natriumthiosulfatlösung und Stärke als Indicator. Das Äquivalent ist gleich, wie bei der direkten Titration. — Eine von den Verff. ausgearbeitete Modifikation der bekannten acidimetrischen Bestimmungsmethode gibt weniger befriedigende Resultate als die direkte bromatometrische Titration.

[1] Československ. Farmac. **6**, 105—108 (1957) [Tschechisch]. (Mit dtsch., engl. u. russ. Zus.fass.) Forsch.-Inst. f. Pharmazie und Biochemie Prag (ČSR). Z. STEJSKAL

**Zur Identifizierung von 5-Isoamyl-5-äthylbarbitursäure (Amylobarbitur) und des Mononatriumsalzes der 5-Äthyl-5-(1-methylbutyl-barbitursäure) (Pentobarbitonnatrium, Nembutal) nebeneinander,** die papierchromatographisch nicht zu trennen sind, gibt E. G. BROOKER[1] eine Methode an, die auf Dealkylierung des Natriumsalzes und darauffolgende Trennung beruht. Man behandelt die Mischung nach E. W. MAYNERT und E. WASHBURN[2] 1 Std bei 100° C mit konz. Schwefelsäure, wobei aus dem obengenannten Natriumsalz in 65%iger Ausbeute 5-Äthylbarbitursäure entsteht, während Amylobarbiton unter diesen Bedingungen unangegriffen bleibt. Anschließend chromatographiert man mit einer Mischung aus n-Butanol/n-Pentanol/Ammoniak (1:1:1). Die $R_f$-Werte sind 0,11 für 5-Äthylbarbitursäure, bzw. 0,26 einer unbekannten Substanz. In Proben von nur 0,1 mg sind so noch 10% des Natriumsalzes (s. o.) zu erkennen. — *Ausführung.* Man erhitzt in einem 2,5 ml-Probeglas etwa 1 mg der zu untersuchenden Mischung mit 0,05 ml konz. Schwefelsäure 1 Std lang auf 100° C, verdünnt nach dem Abkühlen mit 0,5 ml Wasser, extrahiert mit Äther, trocknet den Extrakt mit wasserfreiem Natriumsulfat, dampft zur Trockne ein, nimmt in 0,5 ml Chloroform auf und chromatographiert wie oben beschrieben. Zur Erkennung der Flecken bedient man sich am besten der UV-Fluorescenztechnik von A. GRIEG[3].

[1] Analyst **82**, 448—449 (1957). Dominion Laboratory, Wellington (Neu-Seeland). — [2] J. Amer. chem. Soc. **75**, 700 (1953). — [3] Nature (Lond.) **170**, 845 (1952).
KLAUS BRODERSEN

**Zur Bestimmung von 6-Mercaptopurin** haben F. JANČIK, B. BUDĚŠÍNSKÝ und O. ČINKOVÁ[1] ein bromatometrisches und ein jodometrisches Verfahren ausgearbeitet. Im ersten Fall wird ein Bromatüberschuß zugesetzt und der unverbrauchte Rest jodometrisch zurücktitriert. Als Oxydationsprodukte des 6-Mercaptopurins entstehen

dabei Hypoxanthin und Sulfat. Im zweiten Fall titriert man mit Jodlösung in alkalischem Medium potentiometrisch, wobei als Oxydationsprodukt wahrscheinlich eine Verbindung $R \cdot SO_2^-$ entsteht. Hypoxanthin stört bei keiner der beiden Methoden. Die Bestimmungsgenauigkeit beträgt $\pm$ 0,3%. — *Ausführung.* Zur bromatometrischen Bestimmung löst man 30—40 mg 6-Mercaptopurin in 20 ml 6 n Schwefelsäure, gibt 25 ml 0,1 n Kaliumbromatlösung zu und läßt die Lösung 15 min im Dunkeln bei Zimmertemperatur stehen. Dann setzt man 1 g KJ zu und titriert das ausgeschiedene Jod nach 5 min mitNatriumthiosulfatlösung; 1 ml 0,1 n Kaliumbromatlösung $\simeq$ 1,9022 mg Wirkstoff. Zur jodometrischen Titration löst man 50—100 mg 6-Mercaptopurin in 15 ml redest. Wasser und 10 ml 5 n Natronlauge und titriert mit 0,1 n Jodlösung potentiometrisch. Das Inflexionspotential liegt bei —25 mV. 1 ml 0,1 n Jodlösung entspricht 3,845 mg 6-Mercaptopurin (wasserfrei).

[1] Českoslov. Farmac. **6**, 108—110 (1957) [Tschechisch]. (Mit dtsch., russ. u. engl. Zus. fass.) Forsch. Inst. f. Pharmaz. u. Biochem. Prag (ČSR). Z. Stejskal

**Zur Bestimmung von 1-Methyl-4-amino-N′-phenyl-N′-(2-thenyl)-piperidin (Sandosten — Sandoz)** in Injektionslösungen und Tabletten haben J. Blažek und Z. Stejskal[1] auf Grund der Bildung eines schwer löslichen Niederschlages dieser Verbindung mit Silicowolframsäure in salzsaurer Lösung eine gewichtsanalytische und eine polarometrische Methode ausgearbeitet. — *Ausführung.* Zur *gewichtsanalytischen Bestimmung* werden 5 ml der Injektionslösung, die etwa 25 mg wirksame Substanz enthalten, in einem 100 ml-Becher mit 15 ml Wasser verdünnt, auf 70° C erwärmt und mit 1 ml konz. Salzsäure versetzt. Unter ständigem Rühren läßt man 10 ml einer 10%igen wäßrigen Lösung von Silicowolframsäure zutropfen. Der entstandene Niederschlag wird abfiltriert (G 4), mit 20 ml dest. Wasser gewaschen und bei 100° C bis zur Gewichtskonstanz getrocknet. (Experimentell wurde festgestellt, daß in der Wärme 4 Mol der Base an 1 Mol Silicowolframsäure gebunden werden.) Die Genauigkeit der Methode ist mit $\pm$ 3,5% angegeben. Zur *polarometrischen Bestimmung* ist die Einwaage der Probe (Dragées oder Injektionslösung) so zu bemessen, daß 25—50 mg wirksame Substanz angewendet werden. Man gibt 1 ml konz. Salzsäure hinzu, verdünnt mit Wasser auf 20 ml und titriert die erhaltene Lösung mit 0,01 m Silicowolframsäure unter Anwendung einer Quecksilbertropfelektrode als Kathode und einer gesättigten Kalomelelektrode als Anode (die Anode wird mit der Probelösung durch eine mit $KNO_3$-Lösung gefüllte Brücke verbunden). Der Faktor der Silicowolframsäurelösung wird durch Titration mit Kalilauge unter Verwendung von Phenolphthalein als Indicator ermittelt. 1 ml 0,01 m Silicowolframsäure entspricht 8,725 mg Sandosten-Tartrat. Die Genauigkeit der polarometrischen Methode beträgt für Injektionslösungen $\pm$ 3%, für Tabletten $\pm$ 3,5%.

[1] Pharmazie **12**, 409—410 (1957). Staatsanst. Arzneimittelkontrolle, Prag (ČSR). K. Machner

**Zur nephelometrischen Bestimmung von Nitrofurazon(I),** auch in Gegenwart von *Dodecyl-di-(aminoäthyl)-glycinhydrochlorid(II)*, das ebenfalls ein gut antibakteriell wirkendes Therapeuticum ist, läßt H. Hein[1] einen E. coli-Stamm auf einem mit der Versuchslösung versetzten Nährboden wachsen und mißt nach einer bestimmten Zeit die Trübung im „Elko II" mit Filter S 75 und 0,5 cm-Küvette. Der Teststamm spricht sowohl auf I allein wie auch in Gegenwart von II gut an und gibt eine brauchbare Eichkurve, die jedoch nicht dem Lambert-Beerschen Gesetz folgt. — Wegen der genauen Durchführung der Methode sei auf das Original verwiesen.

[1] Zbl. Bakteriol., Parasitenkunde, Infektionskrankh. I. Abt., Orig. **169**, 103—107 (1957). Fa. Byk-Gulden GmbH., Konstanz a. Bodensee. Margot Zimmermann